

DIN ISO 15901-1

ICS 19.120

Einsprüche bis 2018-09-06
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 66133:1993-06

Entwurf

**Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen –
Bestimmung mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption –
Teil 1: Quecksilberporosimetrie (ISO 15901-1:2016);
Text Deutsch und Englisch**

Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption –

Part 1: Mercury porosimetry (ISO 15901-1:2016);

Text in German and English

Evaluation de la distribution de taille des pores et la porosité des matériaux solides par porosimétrie à mercure et l'adsorption des gaz –

Partie 1: Porosimétrie à mercure (ISO 15901-1:2016);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-07-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 51 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich.....	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Symbole und Abkürzungen.....	12
5 Kurzbeschreibung.....	13
6 Geräte und Materialien.....	14
6.1 Messzelle.....	14
6.2 Porosimeter.....	14
6.3 Quecksilber.....	15
7 Kalibrierverfahren und Zustandskontrolle.....	15
7.1 Allgemeines	15
7.2 Kalibrierung des Drucksignals	15
7.3 Kalibrierung des Volumensignals	15
7.4 Kalibrierung der Vakuumanzeige	15
7.5 Überprüfung des Porosimeterzustands	16
8 Durchführung.....	16
8.1 Probennahme.....	16
8.1.1 Herstellen einer Probe	16
8.1.2 Probenmenge.....	17
8.2 Verfahren.....	17
8.2.1 Vorbehandlung der Probe.....	17
8.2.2 Füllen der Messzelle und Evakuierung.....	17
8.2.3 Füllen der Messzelle mit Quecksilber	18
8.2.4 Messung.....	18
8.2.5 Abschluss der Messung.....	18
8.2.6 Blindwert- und Probenkompressibilitätskorrektur	19
9 Auswertung.....	19
9.1 Bestimmung der Porengrößenverteilung.....	19
9.2 Bestimmung des spezifischen Porenvolumens	20
9.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	20
9.4 Bestimmung der Schüttdichte und der Skelettdichte	21
9.4.1 Schüttdichte.....	21
9.4.2 Skelettdichte.....	21
9.5 Bestimmung der Porosität	21
10 Analysenbericht.....	22
Anhang A (informativ) Analysenergebnisse der Quecksilberporosimetrie.....	23
A.1 Darstellung der Porengrößenverteilung (Beispiel)	23

A.2	Zusammenfassung der Intrusionsdaten (Beispiel)	23
Anhang B (informativ)	Empfehlungen zum sicheren Umgang mit Quecksilber	26
Literaturhinweise		28

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 15901-1:2016, *Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 1: Mercury porosimetry*, die vom Technischen Komitee ISO/TC 24 „Particle characterization including sieving“, Unterkomitee SC 4 „Particle characterization“, dessen Sekretariat von JISC (Japan) gehalten wird, erarbeitet wurde.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 005-11-43 AA „Partikelmess-technik, Porositäts- und Oberflächenmessverfahren (SpA zu ISO/TC 24/SC 4/WG 3)“ im DIN-Normen-ausschuss Bauwesen (NABau).

Dieses Dokument soll DIN 66133:1993-06 ersetzen.

Dieses Dokument enthält Nationale Fußnoten in den Abschnitten 3, 6.2, 8.1, 9.3 und A.2.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN 66133:1993-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Vollumfängliche Ersetzung durch das vorliegende internationale Dokument;
- b) redaktionelle und technische Überarbeitung.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 66133:1993-06, *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*

DIN 66137-1:2018-xx, *Bestimmung der Dichte fester Stoffe — Teil 1: Grundlagen*

DIN 53803-2, *Probenahme — Praktische Durchführung*

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Das für dieses Dokument zuständige Komitee ist ISO/TC 24, *Particle characterization including sieving*, Unterkomitee SC 4, *Particle characterization*.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 15901-1:2005), die technisch überarbeitet wurde. Sie beinhaltet auch die Korrektur ISO 15901-1:2005/Cor 1:2007.

ISO 15901 besteht unter dem allgemeinen Titel *Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption* aus den folgenden Teilen:

- *Part 1: Mercury porosimetry;*
- *Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption;*
- *Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.*

Einleitung

Die unterschiedlichen Poren (Mikro-, Meso- und Makroporen) lassen sich im Allgemeinen entweder als Öffnungen, Kanäle oder Hohlräume innerhalb eines Feststoffkörpers oder als ein Raum (d. h. Zwischen- oder Leerräume) zwischen Feststoffpartikeln in einem Bett, Beton oder Aggregat darstellen. Der Begriff Porosität wird häufig benutzt, um die poröse Natur von Feststoffen zu bezeichnen, in dieser Internationalen Norm ist er genauer definiert als das Verhältnis des gesamten Porenvolumens der offenen Poren und Leerräume zum Volumen des Partikelagglomerats. Neben den offenen Poren kann ein Feststoff auch geschlossene Poren enthalten, die von der äußeren Oberfläche abgetrennt sind und in die keine Fluide eindringen können. Die Charakterisierung geschlossener Poren wird in dieser Internationalen Norm nicht behandelt.

Poröse Materialien können in Form von feinen oder groben Pulvern, kompakten Gefügen, Extrudaten, Folien oder Monolithen vorliegen. Für ihre Charakterisierung ist üblicherweise die Bestimmung der Porengrößenverteilung sowie das Gesamtporenvolumen der offenen Poren oder die Gesamtporosität erforderlich. In manchen Fällen müssen auch die Porenform und die Verbindungen zwischen Poren untersucht und die spezifische innere und äußere Oberfläche bestimmt werden.

Poröse Materialien sind technologisch von großer Bedeutung, zum Beispiel in folgenden Bereichen:

- kontrollierte Medikamentenabgabe;
- Katalyse;
- Gastrennung;
- Filtrierung und Sterilisation;
- Werkstofftechnik;
- Umweltschutz und Verschmutzungskontrolle;
- natürliche Speichergesteine;
- Baustoffe;
- Polymere und Keramik.

Es ist weithin bekannt, dass die Eigenschaften eines porösen Feststoffs (z. B. Festigkeit, Reaktivität, Permeabilität) von seiner Porenstruktur abhängen. Zur Charakterisierung der Porenstruktur wurden zahlreiche unterschiedliche Verfahren entwickelt. Angesichts der Komplexität der meisten porösen Feststoffe überrascht es nicht, dass die Ergebnisse nicht immer einheitlich sind und dass ein vollständiges Bild der Porenstruktur nicht nur mit einer einzigen Technik erzielt werden kann. Die Wahl des geeignetsten Verfahrens hängt von der Anwendung des porösen Stoffs, seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften und dem Porengrößenbereich ab.

Die folgenden Verfahren sind die gängigsten:

- c) Quecksilberporosimetrie, bei der Quecksilber unter Druck in die Poren eingepresst wird. Dieses Verfahren ist für viele Werkstoffe mit Poren mit einem ungefähren Durchmesserbereich von 0,004 µm bis 400 µm geeignet.
- d) Meso- und Makroporenanalyse mittels Gasadsorption, wobei die Poren durch die Adsorption eines Gases, zum Beispiel Stickstoff bei Flüssigstickstofftemperatur bestimmt werden. Dieses Verfahren ist für Poren mit einem ungefähren Durchmesserbereich von 0,002 µm bis 0,1 µm (2 nm bis 100 nm) geeignet.
- e) Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption, wobei die Poren durch die Adsorption eines Gases, zum Beispiel Stickstoff bei Flüssigstickstofftemperatur bestimmt werden. Dieses Verfahren ist für Poren mit einem ungefähren Durchmesserbereich von 0,4 nm bis 2 nm geeignet.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte erfordern. Diese Internationale Norm hat nicht den Anspruch, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Internationalen Norm ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen im Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Poren in Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie nach Ritter und Drake^{[1][2]}. Dies ist eine vergleichende Prüfung, die normalerweise aufgrund der Verunreinigung durch Quecksilber zerstörend ist und bei der das Volumen des in eine Pore oder einen Leerraum eindringenden Quecksilbers als Funktion des aufgetragenen hydrostatischen Drucks bestimmt wird, der in einen Porendurchmesser umgerechnet werden kann.

Aus praktischen Gründen ist der maximal aufzubringende absolute Druck derzeit auf etwa 400 MPa (60 000 psi) begrenzt, was einem Mindestporendurchmesser von ungefähr 4 nm entspricht. Der maximale (maximal erfassbare) Durchmesser ist bei Proben mit einer beträchtlichen vertikalen Ausdehnung aufgrund der Differenz des hydrostatischen Quecksilberdrucks an der oberen und unteren Seite der Probe begrenzt. In den meisten Fällen ist diese Grenze bei etwa 400 µm zu erwarten. Die Messungen erfassen sowohl die Porosität innerhalb der Partikel als auch zwischen den Partikeln. Ohne zusätzliche Informationen aus anderen Verfahren ist es im Allgemeinen schwierig, zwischen diesen Porositäten, wenn beide vorhanden sind, zu unterscheiden. Das Verfahren ist für die Untersuchung der meisten porösen Materialien geeignet, die nicht durch Quecksilber benetzbar sind. Für Probenwerkstoffe, die sich mit Quecksilber verbinden, z. B. bestimmte Metalle wie Gold, Aluminium, Kupfer, Nickel und Silber, kann dieses Verfahren ungeeignet sein oder eine vorherige Passivierung voraussetzen. Manche Werkstoffe werden unter dem einwirkenden Druck verformt, verdichtet oder zerstört, wodurch offene Poren kollabieren und geschlossene Poren geöffnet werden können. In einigen Fällen sind Korrekturen für die Komprimierbarkeit der Proben möglich, so dass man immer noch nützliche Vergleichsdaten erhält. Aus diesen Gründen gilt die Quecksilberporosimetrie als ein vergleichendes Verfahren.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 3165, *Sampling of chemical products for industrial use — Safety in sampling*

ISO 14488, *Particulate materials — Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Porosimeter

Gerät zur Messung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung

3.2

Porosimetrie

Verfahren zur Ermittlung des Porenvolumens, der Porengrößenverteilung und der Porosität

3.3

poröser Feststoff

Feststoff, der Hohlräume oder Kanäle enthält, deren Tiefe größer als ihre Breite ist

3.4

Pulver

poröser oder nicht-poröser Feststoff bestehend aus einzelnen Partikeln, deren maximale Größe kleiner als etwa 1 mm ist; Pulver mit einer Partikelgröße unter etwa 1 µm werden oft als feine Pulver bezeichnet

3.5

Pore

Hohlraum oder Kanal, dessen Tiefe größer als seine Breite ist; ist dies nicht der Fall, gilt er als Teil der Materialrauheit

3.6

Zwischenraum

Zwischenkornvolumen

Raum zwischen Partikeln, d. h. interpartikuläres Volumen

3.7

Makropore

Pore mit einer inneren Weite größer als 50 nm

3.8

Mesopore

Pore mit einer inneren Weite zwischen 2 nm und 50 nm

3.9

Mikropore

Pore mit einer inneren Weite kleiner als 2 nm

3.10

Geschlossene Pore

Pore, die vollständig von ihren Wänden umschlossen ist und somit keine Verbindung mit anderen Poren hat und für Fluide nicht erreichbar ist

3.11

offene Pore

Pore, die nicht vollständig von ihren Wänden umschlossen und entweder direkt oder durch Verbindung mit anderen Poren zur Oberfläche offen und somit für Fluide erreichbar ist

3.12

Flaschenhalspore

offene Pore mit schmalem Hals

3.13

Porengröße

innere Porenweite (zum Beispiel der Durchmesser einer zylindrischen Pore oder der Abstand zwischen den gegenüberliegenden Wänden einer schlitzförmigen Öffnung), die ein repräsentativer Wert für verschiedene Größen von Leerräumen in einem porösen Material ist

3.14

Porenvolumen

Volumen offener Poren, sofern nichts Anderes angegeben ist

3.15

Porendurchmesser

Durchmesser einer Pore in einem Modell, in dem die Poren typischerweise als zylindrisch angenommen werden und das aus Daten errechnet wird, die mit einem vorgegebenen Verfahren erfasst werden

3.16

Medianer Porendurchmesser

Durchmesser, der dem 50. Perzentil des Porenvolumens entspricht, d. h. der Durchmesser, bei dem eine Hälfte des Porenvolumens in größeren Poren vorliegt und eine Hälfte in kleineren Poren

3.17

Modaler Porendurchmesser

Modalwert

Porendurchmesser des Maximums in einer Differentialkurve der Porengrößenverteilung

3.18

Hydraulischer Porendurchmesser

durchschnittlicher Porendurchmesser, der als das Verhältnis des mit vier multiplizierten Porenvolumens zur Porenfläche berechnet wird

3.19

Schüttvolumen^{N1)}

Volumen von Pulvern oder Feststoffen, einschließlich aller (offenen und geschlossenen) Poren und Zwischenräume zwischen Partikeln

3.20

Schüttdichte^{N2)}

Verhältnis von Probenmasse zum Schüttvolumen

3.21

Skelettvolumen

Volumen der Probe einschließlich des Volumens der geschlossenen Poren (sofern vorhanden), jedoch ohne das Volumen der offenen Poren und der Leerräume zwischen Partikeln in der Probe

[QUELLE: ISO 12154]

3.22

Skelettdichte

Verhältnis von Probenmasse zum Skelettvolumen

3.23

scheinbares Volumen

Gesamtvolumen der Feststoffbestandteile der Probe einschließlich der geschlossenen Poren und der mit dem angegebenen Verfahren nicht zugänglichen oder nicht erfassbaren Poren

3.24

scheinbare Dichte

Verhältnis von Probenmasse zum scheinbaren Volumen

N1) Nationale Fußnote: Für monolithische Proben entspricht das hier definierte Volumen dem Rohvolumen. Für die Begriffe „Schüttvolumen“ und „Rohvolumen“ wird in der englischen Fachsprache, ggf. in Abhängigkeit vom Fachbereich, nur von „bulk volume“ gesprochen.

N2) Nationale Fußnote: Für monolithische Proben entspricht die hier definierte Dichte der Rohdichte.

3.25

Rohvolumen^{N3)}

Gesamtvolumen der Partikel einschließlich geschlossener und offener Poren, jedoch ohne Leerräume zwischen den einzelnen Partikeln

3.26

Rohdichte^{N4)}

Verhältnis von Probenmasse zum Rohvolumen

3.27

Porosität

Verhältnis zwischen dem Volumen der zugänglichen Poren und Leerräume und dem Schüttvolumen, das von einer Menge des Feststoffs eingenommen wird

3.28

Interpartikuläre Porosität

Quotient aus dem Zwischenkornvolumen und dem Schüttvolumen der Partikel oder des Pulvers

3.29

Intrapartikuläre Porosität^{N5)}

Quotient aus dem Volumen der offenen Poren in den einzelnen Partikeln einer Partikel- oder Feststoffprobe und dem Rohvolumen der Probe

3.30

Oberfläche

Ausdehnung der zugänglichen Oberfläche, die mit einem bestimmten Verfahren unter vorgegebenen Bedingungen ermittelt wird

3.31

Oberflächenspannung

erforderliche Arbeit zur Vergrößerung einer Oberfläche dividiert durch den Flächenzuwachs

3.32

Kontaktwinkel

Winkel zwischen einer Flüssigkeits-/Dampf-Grenzschicht und der Oberfläche eines Feststoffs

N3) Nationale Fußnote: Im Falle eines Pulvers wird das Rohvolumen auch als Hüllvolumen (en: envelope volume) bezeichnet.

N4) Nationale Fußnote: Im Falle eines Pulvers wird die Rohdichte auch als Hülldichte (en: envelope density) bezeichnet.

N5) Nationale Fußnote: Die intrapartikuläre Porosität ist identisch mit der im Anhang A von DIN 66137-1:2018-xx definierten Porosität ε von kompakten porösen Feststoffproben oder einzelnen porösen Partikeln (Körnern) von pulver- bzw. granulatförmigen Proben.

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokumentes gelten die folgenden Symbole:

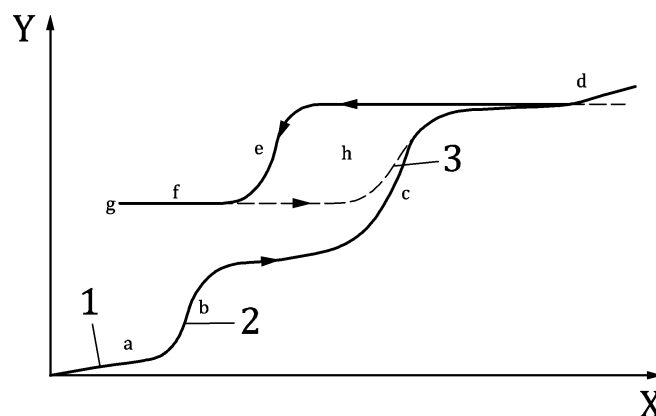
Symbol	Begriff	SI-Einheit	Abgeleitete und veraltete Einheiten	Umrechnungsfaktoren
P	Druck	Pa	MPa, psia, Torr, mmHg	1 MPa = 10^6 Pa 1 psi = 1 lb in ⁻² = 6 895 Pa 1 Torr = 1 mmHg = 133,32 Pa
d_p	Porendurchmesser	m	nm, μ m, Å	1 nm = 10^{-9} m, 1 μ m = 10^{-6} m, 1 Å = 10^{-10} m
t	Zeit	s	h	1 h = 3 600 s
S	Spezifische Oberfläche	m ² ·kg ⁻¹	m ² ·g ⁻¹	
V_{Hg}	Eingedrunenes Quecksilbervolumen	m ³	cm ³ , mm ³	10 ³ mm ³ = 1 cm ³ = 10^{-6} m ³
$V_{Hg,0}$	Anfangs eingedrunenes Quecksilbervolumen	m ³	cm ³ , mm ³	
$V_{Hg,max}$	Insgesamt eingedrunenes Quecksilbervolumen	m ³	cm ³ , mm ³	
V_p	Spezifisches Porenvolumen	m ³ kg ⁻¹	mm ³ ·g ⁻¹ cm ³ ·g ⁻¹	
γ	Oberflächenspannung von Quecksilber	N·m ⁻¹	dyne·cm ⁻¹	1 dyne·cm ⁻¹ = 10^{-3} N·m ⁻¹
ρ_{Hg}	Dichte von Quecksilber	kg·m ⁻³	g·cm ⁻³	1 g·cm ⁻³ = 10^3 kg·m ⁻³
θ	Kontaktwinkel vom Quecksilber zur Probe	rad	°	1° = ($\pi/180$) rad
m_S	Masse der Probe	kg	g	
m_{SH}	Masse der leeren Messzelle	kg	g	
m_{SH+S}	Masse der Messzelle mit Probe	kg	g	
$m_{SH+S+Hg}$	Masse der Messzelle mit Probe und mit Quecksilberfüllung	kg	g	
V_B	Schüttvolumen	m ³	cm ³	
V_S	Skelettvolumen	m ³	cm ³	
V_{SH}	Volumen der Messzelle	m ³	cm ³	
ρ_B	Schüttdichte	kg·m ⁻³	g·cm ⁻³	
ρ_S	Skelettdichte	kg·m ⁻³	g·cm ⁻³	
ε	Porosität	—		

5 Kurzbeschreibung

Die Quecksilberporosimetrie ist ein weithin anerkanntes Verfahren für die Porengrößenanalyse verschiedener Materialien wie zum Beispiel Arzneimittel in Tablettenform, Baustoffe, Katalysatoren und Katalysatorträger, weil es insbesondere die Untersuchung der Porengröße/Porosität über einen großen Bereich von Porengrößen von Meso- bis Makroporen mit Porenweiten von $0,004\ \mu\text{m}$ bis etwa $400\ \mu\text{m}$ ermöglicht^{[1]–[7]}. Im Gegensatz zur Kapillarkondensation, bei der die Porenwände durch die Fluide benetzt werden (d. h. der Kontaktwinkel ist kleiner als 90°), liegt bei der Quecksilberporosimetrie eine nicht benetzende Situation vor (d. h. der Kontaktwinkel ist größer als 90°), weshalb das Quecksilber unter Druck in die Poren gepresst werden muss. Durch schrittweises Erhöhen des aufgetragenen hydrostatischen Drucks gelangt das Quecksilber so nacheinander in die Poren mit immer kleinerer Porenweite. Es besteht somit ein umgekehrter Zusammenhang zwischen dem aufgetragenen Druck p und dem Porendurchmesser d_p , der im einfachsten Fall, d. h. bei zylindrischen Poren, mit der Washburn-Gleichung dargestellt wird (siehe 9.1).

Bei der Anwendung der Quecksilberporosimetrie wird das in die Porenstruktur eindringende Quecksilbervolumen gemessen, während der Druck schrittweise erhöht wird. Der Wert V_{Hg} bei einem Druck p ergibt das kumulative Volumen aller erreichbaren Poren mit Durchmessern gleich oder größer d_p . Im weiteren Verlauf der Bestimmung kann entweder der Druck stufenweise erhöht und das eingedrungene Quecksilbervolumen nach einer gewissen Zeit, wenn ein Gleichgewicht erreicht ist, gemessen werden, oder der Druck kann stetig (stufenlos) erhöht werden.

Bild 1 zeigt zwei Intrusions-/Extrusionszyklen von Quecksilber in einem porösen Pulver in Abhängigkeit vom Druck. In Region (a) zeigt sich eine Neuordnung der Partikel im Pulverbett, gefolgt vom Eindringen in die interpartikulären Leerräume (b). Die Befüllung der intrapartikulären Poren findet in Region (c) statt, bei einigen Materialien ist dann eine (reversible) Kompression bei höheren Drücken (d) möglich. Es wird eine Hysterese (h) festgestellt und die Extrusion (e) findet bei anderen Drücken als die Intrusion statt. Nach dem Abschluss des ersten Intrusions-/Extrusionszyklus bleibt in der Regel etwas Quecksilber in der Probe zurück, so dass sich die Schleife nicht schließen kann (f). Nach dem ersten Intrusions-/Extrusionszyklus zeigen auch die folgenden Zyklen eine Hysterese (g), jedoch schließt sich die Schleife schlussendlich, wodurch angezeigt wird, dass kein Quecksilber mehr eingeschlossen ist. Bei den meisten Proben ist nach dem zweiten Zyklus kein eingeschlossenes Quecksilber mehr feststellbar; dies zeigt auch, dass Hysterese und Einschluss im Wesentlichen verschiedene Ursachen haben.



Legende

- 1 Pulverkompression
- 2 interpartikuläre Füllung
- 3 intrapartikuläre Füllung
- Y eingedrungenes Quecksilber, V_{Hg}
- X hydraulischer Druck, $\lg p$

Bild 1 — Charakteristische Merkmale von Quecksilberporosimetriekurven

Die Hysterese und der Einschluss sind zweifellos wichtige Faktoren für eine umfassende Porengrößenanalyse. Der Einschluss von Quecksilber scheint durch den Bruch von Quecksilberbrücken in Porenverengungen bei der Extrusion aus Flaschenhalsporen verursacht zu werden. Für die Erklärung der Intrusions-/Extrusionshysterese wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen^{[6]–[12]}. Nach dem Einzelporenmechanismus kann die Hysterese als eine intrinsische Eigenschaft des Intrusions-/ Extrusionsprozesses aufgrund von Nukleationsbarrieren verstanden werden, die bei der Entstehung einer Dampf-Flüssigkeits-Grenzschicht auftreten, oder als das Ergebnis unterschiedlicher Kontaktwinkel bei der Intrusion und der Extrusion. Beim Netzwerkmodell werden dagegen die Flaschenhals- und Perkolationseffekte in Porennetzwerken berücksichtigt. Es ist heute allgemein anerkannt, dass porenblockierende Effekte, die im Intrusionsweg entstehen können, den Perkolationseffekten bei der Desorption von Gasen aus porösen Netzwerken ähneln. Die Form der Hysterese zwischen der Intrusionskurve und der Extrusionskurve von Quecksilber stimmt tatsächlich oft mit der der entsprechenden Gassorptionshysterese überein^{[9][10]}. Das Eindringen von Quecksilber und die kapillare Verdampfung scheinen somit auf ähnlichen Wirkmechanismen zu beruhen. Die porenblockierenden bzw. Perkolationseffekte sind in ungeordneten Porennetzwerken vorherrschend und eine zuverlässige Porengrößenverteilung lässt sich nur aus dem Intrusionsweg mithilfe komplexer Netzwerkmodelle auf der Grundlage der Perkolationstheorie berechnen. Durch die Anwendung solcher Modelle erhält man auch aus der Hysterese zwischen Intrusion und Extrusion eine begrenzte Menge an strukturellen Informationen^{[11][12]}.

6 Geräte und Materialien

WARNUNG — Beim Umgang mit Quecksilber müssen geeignete Schutzmaßnahmen für die Labormitarbeiter getroffen werden. Die in jedem Mitgliedstaat geltenden Vorschriften und Richtlinien-dokumente für den Schutz von Personen sind zu beachten.

6.1 Messzelle

Die Messzelle besteht aus dem Probengefäß, das mit einer Kapillarröhre von gleichmäßigem Innendurchmesser verbunden ist, durch die die Probe evakuiert und das Gefäß mit Quecksilber gefüllt werden kann. Dabei besitzt das Probengefäß einen größeren Innendurchmesser als die Kapillarröhre. Sind genaue Messungen erforderlich, so sollte die Messkapillarröhre ein Innenvolumen besitzen, das zwischen 20 % und 90 % des erwarteten Poren- und interpartikulären Volumens der Probe liegt. Da verschiedene Materialien einen weiten Bereich offener Porositäten aufweisen, sind mehrere Messzellen mit unterschiedlichen Röhrendurchmessern und Probengefäßvolumina erforderlich. Für pulverförmige Proben wird häufig eine besondere Messzellenausführung verwendet, um Pulververluste während der Evakuierung zu vermeiden.

Zur Ermittlung der Porosität und der Schütt- und Skelettdichte muss das Volumen der Messzelle einschließlich der Kapillarröhre bekannt sein.

6.2 Porosimeter

Messgerät, mit dem die Prüfung in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten, nämlich einer Niederdruckmessung bis zu einem Druck von mindestens 0,2 MPa (30 psi) und einer anschließenden Hochdruckmessung bis zum maximalen Betriebsdruck des Porosimeters (etwa 400 MPa [60 000 psi]) durchgeführt werden kann.

Das Porosimeter kann entweder verschiedene Anschlüsse für die Niederdruck- und die Hochdruckmessung aufweisen oder die Niederdruckmessung wird in einer separaten Einheit ausgeführt.

Vor einer Messung mittels Porosimetrie ist es notwendig die Probe mit einer typischen^{N6)} Vakuumpumpe, die mit einer Quecksilber-Rückhaltevorrückung ausgestattet ist, zu evakuieren und die Messzelle dann bis zu

^{N6)} Nationale Fußnote: Die Spezifikation der Vakuumpumpe sollte sich nach den Anforderungen in 7.4 richten.

einem vorgegebenen niedrigen Druck mit Quecksilber zu füllen. Für die Quecksilberintrusion ist ein Druckgenerator erforderlich.

Eine Vorrichtung, die es erlaubt, die Menge des intrudierten Quecksilbers mit einer Auflösung von 1 mm³ oder besser zu bestimmen, ist wünschenswert. Dies erfolgt gewöhnlich durch Messung der Kapazitätsänderung zwischen der Quecksilbersäule in der Kapillarröhre und einer Metallhülse, die die Außenseite der Messzelle umgibt.

6.3 Quecksilber

Für die Messungen sollte Quecksilber in Analysequalität verwendet werden (Reinheitsgrad mindestens 99,5 Masse-%^[17]).

7 Kalibrierverfahren und Zustandkontrolle

7.1 Allgemeines

Für die Probenvorbereitung und die Befüllung der Messzelle mit Quecksilber ist ein Vakuum erforderlich, das üblicherweise mit einem Drucksensor gemessen wird. Zur Bestimmung der Porosität müssen in einem Porosimeter zwei Signale erfasst werden, nämlich der jeweils aufgebrachte Druck und das entsprechende Quecksilbervolumen, das dabei in die Poren der Probe intrudiert wird. Das dadurch aus der Messkapillare verdrängte Quecksilbervolumen ist vorzugsweise als Funktion der elektrischen Kapazitätsänderung zu bestimmen.

7.2 Kalibrierung des Drucksignals

Der Druck wird in der Regel mit elektronischen Druckmesswandlern gemessen, die durch den Hersteller kalibriert wurden. Die Druckmessung sollte mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \%$ vom Messbereichsende des Messwandlers oder $\pm 2 \%$ des Ist-Messwerts erfolgen, je nachdem was niedriger ist. Es wird empfohlen, die Überprüfung der Kalibrierung, die auf eine akkreditierte Organisation rückführbar sein muss, regelmäßig durchzuführen.

7.3 Kalibrierung des Volumensignals

Die Volumenmessung sollte mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \%$ des zu messenden Gesamtvolumens erfolgen. Es wird empfohlen, die Überprüfung der Kalibrierung, die auf eine akkreditierte Organisation rückführbar sein muss, regelmäßig durchzuführen.

7.4 Kalibrierung der Vakuumanzeige

Die Genauigkeit der Vakuumanzeige ist im Allgemeinen unkritisch. Das Vakuum-Leitungssystem muss ohne Probe in der Lage sein, mindestens 7 Pa zu erreichen, falls möglich sollte es für diesen Wert in einem Toleranzbereich von 1 Pa kalibriert sein.

7.5 Überprüfung des Porosimeterzustands

Um die Kalibrierung und den Zustand des Geräts zu überwachen, wird empfohlen, ein vom Anwender ausgewähltes zertifiziertes Referenzmaterial regelmäßig zu messen. Wird für diesen Zweck ein nicht-zertifiziertes Referenzmaterial verwendet, so müssen dessen Werte auf die eines zertifizierten Referenzmaterials rückführbar sein. Zertifizierte Referenzmaterialien werden von verschiedenen nationalen Metrologie-Einrichtungen sowie von privaten Firmen angeboten. Zertifizierte Referenzmaterialien für die Quecksilberporosimetrie sind derzeit erhältlich bei der BAM¹⁾ in Deutschland und beim NIST²⁾ in den USA.

8 Durchführung

8.1 Probennahme

Die Probennahme sollte in Übereinstimmung mit ISO 3165 und ISO 14488 erfolgen.^{N7)} Die für die Prüfung benutzte Probe sollte repräsentativ für das gesamte Probenmaterial sein und in ausreichender Menge vorliegen. Besondere Vorsichtsmaßnahmen sollten ergriffen werden, wenn die Eigenschaften der Probe texturabhängig sind. Es sollte ferner eine zweite Probe entnommen und als Reserve vorgehalten werden, für den Fall, dass eine Wiederholungsmessung erforderlich wird.

8.1.1 Herstellen einer Probe

Da das Material, aus der die Probe für die Prüfung entnommen wird, in unterschiedlicher Form vorliegen kann, sind die folgenden Verfahren für die Probenentnahme geeignet.

a) Aus einem Monolith

Es können mehrere etwa 1 cm³ große Stücke entnommen werden, die repräsentativ für die verschiedenen Zonen eines Monoliths sind. Die Stücke können mit einer Säge, mit einem Kernbohrer oder durch Brechen hergestellt werden. Es ist möglich, dass durch Säge- oder Bruchspuren Poren vorgetäuscht werden können. Sind grobe Poren von besonderem Interesse, so ist die Oberfläche der Proben mit einem Schleifmittel mit einer Körnung von maximal 10 µm zu polieren. Sind feine Poren von besonderem Interesse, so ist die Probe im unveränderten Zustand zu prüfen und Daten für Porendurchmesser über 125 µm zu ignorieren.

b) Aus einem Pulver

Pulverförmige und granulare Probematerialien, die frei fließend sind, sollten mithilfe eines Rotations-Probenteilers oder eines Riffelteilers aufgeteilt werden. Proben von nicht frei fließenden Pulvern können durch Herstellen einer Kegelschüttung und Vierteln entnommen werden. Für die Unterscheidung zwischen inter- und intrapartikulären Poren kann es hilfreich sein, die Probe bis zu einem Partikelbereich zu sieben, der eine klarere Unterscheidung ermöglicht, jedoch ist es wichtig zu vermeiden, dass dadurch die Probennahme nicht mehr repräsentativ ist.

1) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Fachbereich 1.6 Anorganische Referenzmaterialien, Richard-Willstätter-Straße 11, D-12489 Berlin, Deutschland

2) Standard Reference Materials Program, National Institute of Standards and Technology (NIST), Office of Reference Materials, 100 Bureau Drive, Stop 2300 Gaithersburg, MD 20899 2300, USA

N7) Nationale Fußnote: Für die Probenvorbereitung liegt ebenfalls DIN 53803-2 vor.