

Nota Tecnica: Alcune Considerazioni Pertinenti le Prestazioni a Bassa Pressione di un Porosimetro a Intrusione di Mercurio - Il Diametro Massimo Misurabile per i Pori -

Lo svolgimento dell'analisi di bassa pressione della porosimetria a mercurio serve a caratterizzare i pori più grandi dell'intervallo di porosità misurabile. La maggior parte dei produttori impiega il modulo di bassa pressione anche per riempire di mercurio il bulbo del penetrometro. Il primo passo (vedi Figura 1) è l'evacuazione del penetrometro, dopodiché il mercurio viene convogliato all'interno del bulbo per riempirne tutti gli spazi vuoti accessibili. Il passo 2 della Figura 1 mostra il capillare del penetrometro pieno di mercurio mentre il bulbo è stato riempito in maniera tale da far galleggiare il campione verso la parete superiore benché il livello di mercurio stesso non abbia ancora raggiunto la parete superiore del bulbo.

Nel passo 3, il livello di mercurio si alza fino a venire in contatto con un sensore che attiva il circuito che chiude la valvola del serbatoio di mercurio e, pertanto, mantiene il livello di mercurio nella linea di riempimento ad una altezza ben determinata. Una volta riempito completamente il bulbo, il punto di riferimento per determinare la pressione idrostatica di mercurio diventa la parete superiore del bulbo. Essendo il mercurio un liquido, il livello di mercurio nel bulbo tenderà ad uniformarsi a quello nella linea di riempimento dove si trova il sensore e il mercurio invaderà tutti gli spazi vuoti accessibili e i pori più ampi di una certa dimensione critica (vedere l'ingrandimento nel passo 3 della Figura 1). L'equazione di Washburn viene impiegata per determinare la dimensione critica e, perciò, l'intervallo delle dimensioni degli spazi vuoti che sono stati invasi durante il processo di riempimento con mercurio.

Sebbene la pressione all'interno del bulbo possa essere stata ridotta fino a $\ll 1$ mmHg, ci sarà sempre un gradiente di pressione lungo la lunghezza verticale del livello di mercurio a causa della pressione idrostatica residua. Per esempio, il mercurio racchiuso in un bulbo che abbia una dimensione verticale di 30 mm presenterebbe un gradiente di pressione compreso tra 0 e 30 mmHg, tra la parete superiore e quella inferiore del bulbo, secondo l'ordine menzionato.

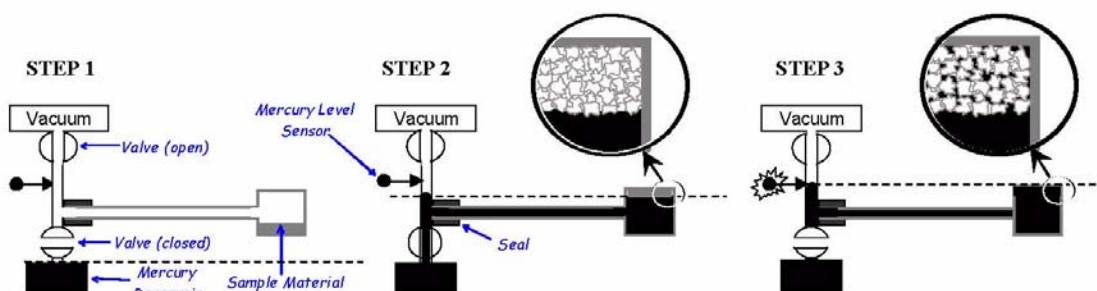


FIGURE 1. The initial filling of a penetrometer containing sample material. Mercury invades some of the larger voids and pores during the filling process.

La Tabella 1 illustra l'effetto della pressione idrostatica sul riempimento dei pori a parità di pressione; prende anche in considerazione l'effetto dovuto alla scelta dell'angolo di contatto sugli spazi vuoti o le dimensioni dei pori che vengono riempiti. La colonna di sinistra è quella delle pressioni in mmHg, che corrisponde alla profondità cui viene misurata la pressione idrostatica a partire dalla parete superiore del bulbo.

Le difficoltà associate alla determinazione dei pori più grandi con la porosimetria a intrusione di mercurio sono schematizzate in Figura 2. Un campione monolitico poroso (mostrato in sezione) è collocato all'interno di un bulbo di diametro pari a 20 mm. Si assuma che il penetrometro sia stato riempito di mercurio e l'analisi di bassa pressione venga avviata. La figura mostra quindi la condizione iniziale di un'analisi. In questo esempio, si assuma un valore dell'angolo di contatto di 135° . Si noti che la dimensione della scala della figura non si applica alle particelle né ai pori, bensì solo al penetrometro. Le particelle e le dimensioni dei pori sono state notevolmente amplificate per illustrare l'effetto della pressione idrostatica sul riempimento dei pori.

TABLE 1. Mercury Head Pressure and Pore Sizes Filled at These Pressures

Pressure Produced as a Function of Depth				Mercury-to-Solid Contact Angle (degrees)				
Pressure mmHg	Pressure (psi)	Pressure dyne/cm ²	Pressure Pascals	125	130	135	140	145
				Maximum Size Pore (µM) Unfilled at Current Pressure				
1	0.019	1.33E+03	133	8346	9353	10289	11147	11920
2	0.039	2.67E+03	267	4173	4677	5145	5573	5960
3	0.058	4.00E+03	400	2782	3118	3430	3716	3973
4	0.077	5.33E+03	533	2087	2338	2572	2787	2980
5	0.097	6.67E+03	667	1669	1871	2058	2229	2384
6	0.116	8.00E+03	800	1391	1559	1715	1858	1987
7	0.135	9.33E+03	933	1192	1336	1470	1592	1703
8	0.155	1.07E+04	1067	1043	1169	1286	1393	1490
9	0.174	1.20E+04	1200	927	1039	1143	1239	1324
10	0.193	1.33E+04	1333	835	935	1029	1115	1192
11	0.213	1.47E+04	1467	759	850	935	1013	1084
12	0.232	1.60E+04	1600	696	779	857	929	993
13	0.251	1.73E+04	1733	642	719	791	857	917
14	0.271	1.87E+04	1867	596	668	735	796	851
15	0.290	2.00E+04	2000	556	624	686	743	795
16	0.309	2.13E+04	2133	522	585	643	697	745
17	0.329	2.27E+04	2266	491	550	605	656	701
18	0.348	2.40E+04	2400	464	520	572	619	662
19	0.367	2.53E+04	2533	439	492	542	587	627
20	0.387	2.67E+04	2666	417	468	514	557	596
21	0.406	2.80E+04	2800	397	445	490	531	568
22	0.425	2.93E+04	2933	379	425	468	507	542
23	0.445	3.07E+04	3066	363	407	447	485	518
24	0.464	3.20E+04	3200	348	390	429	464	497
25	0.483	3.33E+04	3333	334	374	412	446	477
26	0.503	3.47E+04	3466	321	360	396	429	458
27	0.522	3.60E+04	3600	309	346	381	413	441
28	0.541	3.73E+04	3733	298	334	367	398	426
29	0.561	3.87E+04	3866	288	323	355	384	411
30	0.580	4.00E+04	4000	278	312	343	372	397
:	:	:	:	:	:	:	:	:
1.55E+06	30,000.	2.07E+09	2.07E+08	0.0054	0.0060	0.0066	0.0072	0.0077
3.10E+06	60,000.	4.14E+09	4.14E+08	0.0027	0.0030	0.0033	0.0036	0.0039

For the pressures shown in the left four columns, all pores larger than the sizes shown in right five columns are filled.

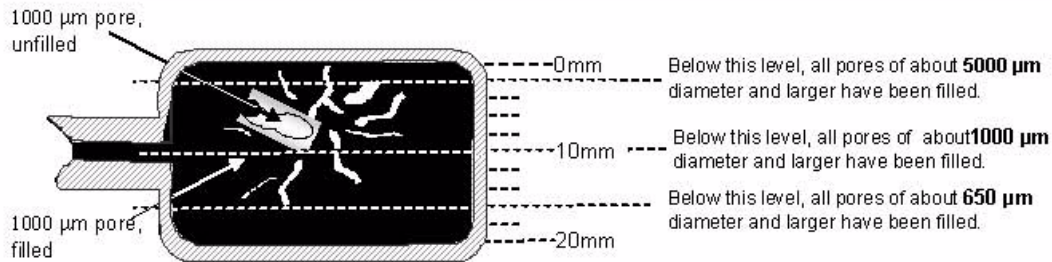


FIGURE 2. The effect of head p ressure on pore filling. Note that pores of the same size are not filled toward the top of the sample cup, but are filled when at deeper positions. (Not to scale!)

La scala alla destra del penetrometro mostra la posizione del campione al di sotto della parete superiore del bulbo. Poiché la scala è in millimetri, essa è indice anche del gradiente di pressione idrostatica lungo l'asse verticale del volume di mercurio contenuto all'interno del bulbo. Pertanto, il campione è soggetto ad un intervallo di pressione variabile tra zero e 18 mmHg lungo l'asse verticale. Il risultato è che pori con aperture che si affacciano sulla superficie superiore del campione possono essere ancora vuoti, mentre pori dello stesso diametro che si trovano a metà altezza nel campione o più in basso (oppure, nel caso di una polvere, nel letto del campione) potrebbero essere già stati riempiti.

I fatti esposti sopra portano alla seguente domanda: **come il fornitore di un porosimetro a mercurio stabilisce la dimensione massima dei pori che possono essere misurati con la tecnica della porosimetria a intrusione di mercurio?**

Che cosa vuol dire quando un produttore afferma che la distribuzione della dimensione dei pori parte da pori di diametro di 360 μm ? Di nuovo, assumendo un valore dell'angolo di contatto pari a 135° , si significa che il campione si trova in un volume del bulbo minore di 30 mm a partire dalla parete superiore del bulbo (che è la parete superiore del livello di mercurio), diversamente un certo volume di pori di diametro pari a 360 μm sarà già stato riempito e il loro volume verrà trascurato durante il successivo incremento di pressione quando pori di diametro di 360 μm verranno riempiti. In sostanza, i pori di quella classe dimensionale verranno sottostimati.

Per comprendere l'entità dell'errore che tutto ciò potrebbe causare, si assuma che il 50% della massa del campione sia posizionata ad una distanza maggiore di 30 mm a partire dalla parete superiore del bulbo. Questo significherebbe che il 50% di tutti i pori più larghi di 360 μm sono stati riempiti. Durante il passo successivo di incremento della pressione, a cui corrisponde per esempio il riempimento di pori di diametro compreso tra 350 a 360 μm , il volume di intrusione mostrerà un errore del 50%.

Si assuma ora che un fornitore affermi che il diametro massimo dei pori misurabile sia pari a 1000 μm . Per ottenere una misura significativa del volume dei pori associato a questo diametro, il campione si deve trovare ad una distanza minore di 10 mm dalla parete superiore del bulbo. Visto che pori di 1000 μm corrispondono a pori di 1 mm, per essere certi che tutto il volume dei pori sia stato preso in considerazione, lo spessore del campione dovrà essere pari a circa 10 volte il diametro dei pori.

Tutto questo significa che acquisire dati di porosità nell'intervallo 360 to 1000 μm di diametro non sia realizzabile?

No, ciò semplicemente significa che il ricercatore deve essere ben consapevole di quelli che sono i limiti correlati all'acquisizione di dati in quell'intervallo e ben comprendere che se questi limiti vengono trascurati, le misure possono essere assolutamente prive di significato. Se si analizzano campioni che sono ben all'interno dei limiti della tecnica quando esposti all'analisi di bassa pressione, allora i dati saranno ben validi. In ogni caso, si scoprirà che probabilmente i campioni in grado di soddisfare i criteri esposti non sono poi molti.

La domanda finale che questa presentazione potrebbe far nascere è: ***Quel'è l'effetto della pressione idrostatica sull'intervallo di misura nella posizione di alta pressione (minimo diametro misurabile)?***

La stessa compensazione si verifica sulla misura della pressione nell'intervallo di misura dell'alta pressione; infatti, l'influenza della pressione idrostatica è anche maggiore poiché il penetrometro è posizionato con il bulbo in basso e il capillare in alto, pertanto il campione potrebbe essere all'incirca 24 cm al di sotto della superficie del mercurio (pari a 240 mm/Hg di pressione idrostatica). Se non si tenesse conto di questo nella misura della pressione, si avrebbe il rischio potenziale di introdurre un errore del 10% sulla misura della pressione nella parte inferiore dell'intervallo di alta pressione. Comunque, i porosimetri a intrusione di mercurio di Micromeritics tengono in conto l'effetto della pressione idrostatica prodotto quando il penetrometro viene trasferito dalla stazione di bassa pressione a quella di alta pressione. Innanzitutto, lo strumento controlla che l'analisi di bassa pressione sia stata impostata in maniera tale che termini ad un valore di pressione uguale o superiore a quello della pressione idrostatica generata quando la posizione del penetrometro viene invertita. Se ciò non avvenisse, il software dello strumento manderebbe un messaggio di errore. In secondo luogo, il programma operativo corregge le letture di pressione del trasduttore di alta pressione e riporta i valori di pressione corretti tenuto conto della pressione idrostatica. Il valore corretto di pressione è quello che causa l'intrusione di mercurio e non il valore di pressione semplicemente rilevato dal trasduttore.

Come si può ben comprendere dalla disussione precedente, è molto importante possedere appieno i dettagli di quello che avviene durante una misura in modo che il ricercatore possa comprendere fino in fondo il valore del dato acquisito. Non perché uno strumento può acquisire una certa misura questo vuol dire che la qualità di quella misura sia sempre ottimale in ogni circostanza. Il ricercatore deve assicurarsi che quello che intendeva misurare è ciò che lo strumento ha effettivamente misurato.