

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	1972

01.72.08

CAB/72/7

DETERMINACION DE DENSIDADES

Luis F. Gattó

Centro Atómico

Centro Atómico Bariloche
Comisión Nacional de Energía Atómica
Instituto de Física "Dr. José A. Balseiro"
Universidad Nacional de Cuyo

Julio de 1972
Bariloche - Argentina

*Busca como quien ha de encontrar,
y encuentra como quien aún ha de
seguir buscando.*

San Agustín (De Trinitate)

I N T R O D U C C I O N .

La determinación de la porosidad de una muestra está íntimamente relacionada con la medición de sus densidades verdadera y bruta. En el presente trabajo se han puesto a punto los métodos para obtenerlas, los cuales se discuten en el apartado 1.

Inicialmente se intentó determinar las densidades mediante mediciones picnométricas debiendo dejarse de lado este método por la gran dispersión de valores obtenidos (apartado 2). Se ensayó después el método de Arquímedes con resultados satisfactorios (apartado 3). Se determinaron así la densidad de muestras de zinc con impurezas de plomo, la densidad del aluminio puro, la de zinc oxidado en polvo con el objeto de conocer en detalle el método para determinar densidades verdaderas (apartado 4) y, finalmente, se puso a punto la técnica para la determinación de densidades brutas a través del método de la película de parafina (apartado 5).

I - METODOS PARA MEDIR LA POROSIDAD.

I.1 - PULIDO.

En muchos casos para determinar la porosidad de una muestra el mejor método es usar secciones pulidas con análisis (metalográfico) lineal o de área⁽¹⁾. Este es un método efectivo para porcelanas, refractarios y abrasivos. Las principales dificultades con esta técnica han surgido de muestras relativamente blandas que son difíciles de pulir y muestras en que los granos tienden a salirse perdiendo así precisión en los resultados.

I.2 - DEFINICION DE LA POROSIDAD.

Para definir la porosidad total conviene saber qué son la densidad bruta y la densidad verdadera. Se define la densidad bruta

$$d_b = \frac{\text{Peso total}}{\text{volumen total incluyendo poros}}$$

y la densidad verdadera

$$d_v = \frac{\text{Peso total}}{\text{volumen de sólido}}$$

Por lo tanto la porosidad es:

$$f_p = \frac{d_v - d_b}{d_v} = 1 - \frac{d_b}{d_v}$$

A veces conviene tener el valor

$$\frac{d_b}{d_v} = 1 - f_p$$

I.3 - METODOS PARA DETERMINAR LA DENSIDAD VERDADERA.

a) La densidad verdadera puede determinarse fácilmente para un material de una fase pero no es tan fácil para un material de varias fases. Para un sólido cristalino la densidad puede ser calculada a partir de la estructura cristalina y de la constante de red pues el peso atómico de cada constituyente es conocido.

b) Para vidrios y cristales simples la densidad verdadera puede ser determinada pesando el material en aire y luego suspendiéndolo en un líquido, determinando el volumen por el método de Arquímedes.

c) Para mezclas complejas y sólidos porosos la muestra debe ser pulverizada hasta que no haya poros cerrados residuales y la densidad se determina luego por el método del picnómetro. La muestra es puesta en un recipiente picnométrico de volumen conocido y es pesada. Luego se agrega líquido para dar un volumen conocido de líquido más sólido y se toma otro peso. Para asegurar la penetración del líquido entre todas las partículas, la muestra y el líquido deberán ser hervidos. La diferencia en peso obtenida da el volumen del líquido; este es sustraído del volumen del picnómetro total para dar el volumen de muestra del sólido del que puede ser calculada la densidad.

I.4 - METODOS PARA DETERMINAR LA DENSIDAD BRUTA.

La densidad bruta incluye el volumen total de sólido más los poros.

a) Para algunas muestras esto puede ser hecho midiendo las dimensiones de las muestras y calculando el volumen.

b) Para muestras más pequeñas la densidad bruta puede ser determinada midiendo el peso de mercurio (o de cualquier otro líquido no humectante que no penetre los poros) desplazado por la muestra con un medidor de volumen de mercurio o la fuerza requerida para sumergir la muestra (método de Arquímedes).

c) Para muestras pequeñas la densidad bruta puede también determinarse calentando la muestra con una película impermeable tal como parafina. El peso del film es medido por diferencia así que el volumen de la película es conocido. Luego el volumen de la muestra más la película puede ser determinado por el método de Arquímedes y el volumen de la muestra medido por diferencia.

I.5 - POROSIDAD ABIERTA, CERRADA Y TOTAL.

Se entiende por porosidad abierta la constituida por aquellos poros que comunican con el exterior. Porosidad cerrada es la constituida por poros que no comunican con el exterior. Y porosidad total es la suma de la porosidad abierta más la cerrada.

La porosidad abierta puede determinarse midiendo la densidad de la muestra por el método del picnómetro o el de Arquímedes y la densidad bruta por el método de la película de parafina. También puede hallarse la distribución de porosidad abierta por el método del apartado I.6.

La porosidad total puede hallarse determinando primeramente la densidad bruta de las muestras y luego pulverizándola y determinando su densidad verdadera por el método del picnómetro o el de Arquímedes transformando así todos sus poros abiertos llenables con líquido.

La porosidad cerrada de una muestra puede determinarse midiendo la porosidad abierta, luego la total y sustrayendo la primera de la segunda.

El presente trabajo se dirige a la determinación de porosidades totales.

I.6 - POROSIDAD ABIERTA.

En el método de mercurio, por ejemplo, la muestra es colocada en un recipiente y evacuado y luego el mercurio es admitido y se le aplica presión. La presión necesaria para forzar el mercurio en una capilaridad depende del ángulo de contacto y la tensión superficial. Está dada por:

$$p = \frac{4 \gamma \cos \theta}{d} \approx \frac{14}{d}$$

P ; presión (kg/cm²)

d ; diámetro de los poros (micrones)=

γ : tensión superficial del mercurio

θ : ángulo de contacto (140° para óxidos).

Cuando la presión aumenta los poros de menor tamaño son llenados. Su cantidad se mide por el decrecimiento del volumen aparente de mercurio más muestra. El resultado es una distribución de tamaños de poros abiertos característico de un material particular. Tamaño de poros abiertos para porosidad abierta varían desde menos que un micrón (arcilla) al rango del milímetro (para algunos refractarios).

II - METODO DEL PICNOMETRO PARA DETERMINACION DE DENSIDADES.

II.1 - Se intentó poner a punto el método del picnómetro para obtener densidades totales. El método consiste en:

- a) Pesar el sólido: P_S
- b) Pesar el picnómetro lleno de líquido más la muestra: $P_L + P_S$
- c) Pesar el picnómetro lleno de líquido con el sólido introducido en él, enrasando correctamente el tubo capilar y secando el líquido sobrante: P_{L+S}

El volumen desalojado, igual al de la muestra, se obtiene de la siguiente manera:

$$V_{des} = \frac{(P_L + P_S) - P_L + S}{\delta_{líq}}$$

$\delta_{líq}$ es la densidad del líquido. En este caso fue agua destilada tomándose el valor de 1 g/cm^3 .

El cociente entre P_S y V_{des} da directamente la densidad de la muestra.

II.2 - Para estas determinaciones se usaron un picnómetro de 20 ml y la balanza Mettler. Los valores obtenidos para una muestra de zinc con impurezas de plomo de aproximadamente el 1% mostraron una dispersión del 23%, lo que no es aceptable. Esto era atribuirle al no control de la temperatura, ya que una variación de $0,1^\circ\text{C}$ (Esparza) produce una diferencia en la densidad del material utilizado mayor que el 5%. Como el error en la determinación de la densidad se transmite linealmente a la porosidad se descartó este método.

III - Método de Arquímedes para la determinación de densidades.

Consiste esencialmente en la obtención de dos pesadas: una de la muestra en el aire y otra sumergida en un líquido. La diferencia entre ambas da el peso del volumen desalojado.

Tenemos que:

P_s	:	peso del sólido en el aire
P_{ssum}	:	peso del sólido sumergido
V_s	:	volumen del sólido
δ_l	:	densidad del líquido

$$V_s = \frac{P_s - P_{ssum}}{\delta_l}$$

De donde:

$$\rho_s = \frac{P_s}{V_s} = \frac{P_s}{P_s - P_{ssum}} \cdot \delta_l$$

El peso del cuerpo se determinó directamente mediante la balanza Mettler y el peso del cuerpo sumergido haciendo un puente sobre la balanza colocando encima de él una probeta con agua para sumergir el cuerpo. Se cuidó que no quedara adherida ninguna burbuja de aire a la superficie del cuerpo sumergido.

Como el cuerpo debe suspenderse de un alambre, el contacto de éste con el líquido al sumergirlo introduce un error por efecto de la tensión superficial⁽²⁾ pero a los fines del presente trabajo mostró no ser de consideración.

Por este método se determinó la densidad del zinc con impureza aproximada del 1% de plomo obteniéndose un valor promedio de 7,20 gr/cm³. El valor de la densidad del zinc puro extraído de tablas es de 7,14 gr/cm³. La reproducibilidad obtenida en esta determinación fue de 0,55%.

Se obtuvo luego la densidad del aluminio con un valor promedio de 2,695 gr/cm³. El valor de tablas de la densidad del aluminio es 2,6989 gr/cm³, vale decir que la diferencia de esta determinación fue de 0,15%. La reproducibilidad fue de 0,3%.

IV - Determinación de la densidad verdadera.

Se determinó la densidad verdadera de zinc en polvo, presumiblemente oxidado con el fin de poner en marcha el método para obtener este tipo de densidades. Para ello se pesa un frasco vacío (P_{aireF}) y con la muestra ($P_{\text{airem+F}}$) por diferencia se obtiene el peso de la muestra. Luego se pesa el frasco sumergido en el líquido (P_{aguaF}) y el frasco con la muestra también sumergido en el líquido ($P_{\text{aguam+F}}$). De manera que el volumen de la muestra es:

$$V = \frac{P_{\text{airem+F}} - P_{\text{aguam+F}} - P_{\text{aireF}} + P_{\text{aguaF}}}{\delta_l}$$

Pues $P_{\text{aguam+F}} - P_{\text{aguaF}}$ es el peso del volumen del líquido desalojado y δ_l es la densidad del líquido que en todos los casos de este trabajo fue agua destilada ($\delta = 1 \text{ gr/cm}^3$).

La densidad del polvo está dada por:

$$\delta = \frac{P_{\text{airem+F}} - P_{\text{aireF}}}{P_{\text{airem+F}} - P_{\text{aguam+F}} - P_{\text{aireF}} + P_{\text{aguaF}}} \cdot \delta_{\text{agua}}$$

El valor promedio obtenido fue de $6,57 \text{ gr/cm}^3$, menor que el de tablas. La reproducibilidad fue de 6%. En este caso la densidad fue obtenida agitando el polvo antes de pesarlo sumergido en agua. También se hizo el experimento de calentar el polvo antes de pesarlo en el agua obteniéndose un valor de la densidad de $7,14 \text{ gr/cm}^3$ y una reproducibilidad de 2,5%. Este valor mayor de la densidad se debe a que al calentar la muestra con el agua destilada hirviendo se asegura una gran penetración del líquido en los poros midiéndose en consecuencia un volumen desalojado menor.

V - Densidad bruta.

Se obtuvo la densidad bruta de una muestra de zinc con impurezas de plomo del 1% por el método de la película de parafina descrito en el apartado 1 valiéndonos también del principio de Arquímedes.

Siendo:

P_m : peso de la muestra

P_{m+p} : peso de la muestra más parafina

P_{m+p} agua: peso de la muestra más parafina en agua

Luego el volumen desalojado es:

$$V_{des} = P_{m+p} - P_{m+p \text{ agua}}$$

Además el volumen de parafina es:

$$V_p = (P_{m+p} - P_p) / \text{parafina}$$

Y el volumen de la muestra:

$$V_m = V_{des} - V_p$$

La densidad de la muestra es pues:

$$\delta = \frac{P_m}{V_m}$$

El valor obtenido de la densidad bruta de la muestra fue 7,108 gr/cm³. Y la reproducibilidad de las determinaciones fue del 0,2%. El valor medido fue el 99% del valor de tablas y el 98% del obtenido para la densidad total de la misma muestra. Esto indica que efectivamente hay porosidad en la muestra.

CONCLUSION.

Con estos resultados se considera muy satisfactoria la determinación de las densidades verdadera y bruta por el método de Arquímedes. Se podrá pues determinar con los valores de las densidades verdadera y bruta la porosidad de muestras a los efectos de calibrar el equipo de ultrasonido⁽³⁾ en ejecución que permitirá usar un método no destructivo para medir una amplia gama de porosidades de metales y cerámicos⁽⁴⁾ en virtud de la aparente relación lineal existente entre la atenuación y la porosidad⁽⁵⁾.

REFERENCIAS.

- (1) W.D. Kingery: "Introduction to Ceramics", Wiley - 1965.
- (2) J. Reilly and W. Norman Rae: "Physico-Chemical Methods", Van Nostrand, 1953.
- (3) S. Eros and J.R. Reitz: "Elastic Constants by the Ultrasonic Pulse Echo Method", J. App. Phys. vol. 29, N° 4, April 1958.
- (4) H.L. Ritter and L.C. Drake: "Pore Size Distribution in Porous Materials", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 17, N° 12, december 1945.
- (5) A. Nagarajan: " Ultrasonic Study of Elasticity Porosity Relationship in Polycrystalline Alumina", J. App. Phys., vol. 42, N° 10, Sept. 1971.