

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65523

Patent dodatkowy
do patentu

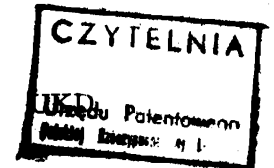
Zgłoszono: 30.XI.1966 (P 117 668)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.VII.1972

Kl. 42I, 13/04

MKP G01n 15/08



Współtwórcy wynalazku: Aleksander Kwieciński, Edward Fedder, Grzegorz Nowicki, Wiktor Czechowicz

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań (Polska)

Sposób oznaczania maksymalnych i minimalnych średnic przelotowych porów oraz procentowego udziału powierzchni porów o danych średnicach do całkowitej powierzchni porów w materiałach porowatych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do oznaczania maksymalnych i minimalnych średnic przelotowych porów oraz zawartości przelotowych porów z wymienionego zakresu w materiałach porowatych, zwłaszcza w elektrodach i separatorach do chemicznych źródeł prądu.

Dotychczas oznaczano w materiałach porowatych jedynie maksymalne średnice porów przelotowych przez ustalenie wielkości ciśnienia gazu przechodzącego przez badany materiał w momencie odblokowania porów. W metodzie tej nie uwzględniano wielkości kąta zwilżalności, stąd uzyskane wyniki obciążone były błędem systematycznym.

Dotychczas określano również w materiałach porowatych procentową zawartość porów z wymienionego zakresu przy pomocy wtłaczania w badany materiał cieczy niezwilżającej. Metodą tą określa się rozkład wielkości porów równoważnych, zarówno porów niedrożnych jak i przelotowych, bez możliwości wyodrębnienia tych ostatnich.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności powyższych metod i oznaczenie maksymalnych i minimalnych średnic porów przelotowych oraz zawartości porów przelotowych z wymienionego zakresu w materiałach porowatych.

Cel ten osiągnięto przez to, że oczyszczoną próbkę materiału porowatego wielokrotnie poddaje się z jednej strony ciśnieniu gazu o określonej zmieniającej się wartości i mierzy się każdorazowo ilość gazu przechodzącego przez tę próbkę w jed-

2

nostce czasu. Z kolei wymienioną próbkę nasycą się określoną cieczą wybraną w zależności od wymiarów porów i rodzaju materiału i znów wielokrotnie poddaje się ją z jednej jej strony ciśnieniu gazu o określonej zmieniającej się wartości i mierzy się każdorazowo ilość gazu przechodzącego przez tę próbkę w jednostce czasu. Dalej oblicza się średnice porów przelotowych odblokowanych przy określonej wielkości ciśnienia gazu według znanego wzoru Laplace'a, podającego zależność ciśnienia od wielkości średnicy porów:

$$d_1 = \frac{4 \sigma \cos \theta}{P_1}$$

gdzie: d_1 — średnica pora,
 P_1 — ciśnienie przy którym nastąpiło odblokowanie pora o średnicy d_1 ,
 σ — napięcie powierzchniowe cieczy zwilżającej,
 θ — kąt zwilżalności.

Początek przedostawania się gazu przez próbkę nasyczoną cieczą określa maksymalną równoważną średnicę porów, a wielkość ciśnienia, przy którym następuje zrównanie ilości wydzielającego się gazu dla próbki suchej i nasyconej cieczą zwilżającą, odpowiada minimalnej średnicy porów przelotowych obliczonych z wzoru Laplace'a.

Z analizy przebiegu krzywych określających zależność ilości wydzielającego się gazu dla próbki

suchej i nawilżonej od przyłożonego ciśnienia, można określić procentowe udziały przekrojów porów przelotowych od wielkości maksymalnych do minimalnych, posługując się wzorem przewidującym podział wszystkich wielkości średnic porów przelotowych na szereg podziałów w zależności od przeznaczenia badanego materiału porowatego.

Udział procentowy powierzchni N porów z danego przedziału średnic porów wyraża się następującym wzorem:

$$100\% - \left(\frac{Q - Q_1}{Q} 100\% \right) = N_1$$

gdzie: Q — ilość wydzielającego się gazu w jednostce czasu dla próbki suchej przy ciśnieniu p_1 odpowiadającemu średnicy d_1 ,

Q_1 — ilość wydzielającego się gazu w jednostce czasu dla próbki nawilżonej przy ciśnieniu p_1 odpowiadającemu średnicy d_2 .

Postępując tak kolejno z wszystkimi wybranymi przedziałami otrzymuje się rozkład wielkości porów w przedziale do maksymalnej wielkości średnicy porów do minimalnej.

Typowe przebiegi zależności ilości wydzielającego się gazu od zastosowanego ciśnienia przedstawione są na rysunku, na fig. 1.

Krzywa I_1 dotyczy przebiegu tych zależności dla próbki suchej, natomiast krzywa I_2 odnosi się do przebiegu uzyskanego dla próbki nawilżonej. Początek wydzielającego się gazu przy ciśnieniu p_1 odpowiada maksymalnej średnicy porów, natomiast punktu zetknięcia się dwóch krzywych I_1 i I_2 dla ciśnienia p_2 odpowiada minimalnej wielkości średnic porów.

Dla określenia wielkości porów badanego materiału dobiera się ciecz zwilżającą o kącie zwilżającym równym około zero stopni i o napięciu powierzchniowym pozwalającym na pomiar wszystkich wielkości porów przelotowych, stosując ciśnienie tak małe, aby nie przekroczyć wytrzymałości mechanicznych badanych próbek.

Wymieniony sposób według wynalazku realizowany jest za pomocą urządzenia według wynalazku. Dla zapewnienia równomiernego wzrostu ciśnienia działającego jednostronnie na próbkę materiału badanego urządzenie wyposażone jest w zbiornik wyrównawczy, oraz co najmniej w dwa reduktory stabilizujące. Pomiar ciśnienia dokonuje się za pomocą kilku manometrów, umożliwiających przy tym dokładny odczyt ciśnienia w szerokim zakresie. W celu przyspieszenia wykonania pomiarów zastosowano rotametry pozwalające na szybki odczyt ilości wydzielającego się gazu.

Sposób według wynalazku przykładowo realizuje się za pomocą urządzenia przedstawionego na rysunku na fig. 2.

W przezroczystym naczyniu 10 umieszcza się badaną próbkę materiału porowatego w uchwycie 1, którą pokrywa się cienką warstwą cieczy zwilżającej doprowadzonej poprzez kran 2. Gaz doprowadza się z wewnętrznego źródła do zbiornika wy-

równawczego 3 poprzez reduktor 4 stabilizujący ciśnienie w zbiorniku wyrównawczym 3. Zbiornik wyrównawczy 3 wyposażony jest również w upustowy reduktor stabilizujący 5 zapewniający wolny, kontrolowany wzrost ciśnienia, oraz wyposażony jest w rotametry 8 i manometr 6 o różnych zakresach pomiarowych. Przezroczystość naczynia 10 ułatwia obserwację zachowania się materiału porowatego podczas jego badania.

Przykład. Przeprowadzono pomiary dla elektrody węglowej sprasowanej z proszku z dodatkiem lepiszcza stosując sposób według wynalazku.

Po zamocowaniu badanej elektrody w urządzeniu według wynalazku przeprowadzono dla próbki suchej pomiar zależności ilości gazu wydzielającego się w jednostce czasu od przyłożonego ciśnienia w granicach od 0 do 5 KG/cm². Następnie nasycono badaną elektrodę cieczą silnie zwilżającą, której kąt zwilżalności cieczy względem materiału równy jest 0. Upraszczająco stosowano do obliczeń wzór Laplace'a. Do nasycenia próbki zastosowano alkohol metylowy o napięciu powierzchniowym 22,6 dyn/cm. Nasyconą próbkę pokryto cienką warstwą tej cieczy zwilżającej i poddano ją jednostronnemu działaniu gazu znajdującego się pod ciśnieniem.

Zauważono wydzielanie się gazu przy ciśnieniu 0,86 KG/cm², co zgodnie z wzorem Laplace'a oznacza maksymalną wielkość średnic porów jakie zawiera badana próbka. Wielkość ta wynosi w danym przypadku 1,05 μ m.

Zwiększając stopniowo ciśnienie mierzono ilość wydzielającego się gazu w jednostce czasu. Przy ciśnieniu równym 4,75 KG/cm² uzyskano równą ilość gazu wydzielającego się przez próbkę suchą i nasyconą cieczą zwilżającą, co pozwala obliczyć minimalną średnicę porów przelotowych wynoszącą 0,19 mm.

Dzieliąc cały zakres uzyskanych wielkości średnic porów od maksymalnych do minimalnych, obliczono udział procentowy przekrojów porów przelotowych według wzoru przewidującego podział całego zakresu od wartości wielkości średnic maksymalnych do wielkości średnic minimalnych na szereg przedziałów. Uzyskane wyniki umieszczono w tablicy.

Tablica 1

	Przedziały zakresu od 0,19 μ m do 1,5 μ m							
	od 0,19 do 0,3	od 0,3 do 0,4	od 0,4 do 0,5	od 0,5 do 0,6	od 0,6 do 0,7	od 0,7 do 0,8	od 0,8 do 0,9	od 0,9 do 1,05
Udziały wyrażone w %	18	5	8	7	13	20	11	18

Sposobem według wynalazku określa się wielkości średnic porów przelotowych i ich rozkład, które to parametry są istotne dla właściwej pracy materiałów porowatych, zwłaszcza w chemicznych źródłach prądu. Sposobem według wynalazku można dobierać właściwe warunki wytwarzania materiałów porowatych, względnie dobierać materiały porowate stosownie do ich przeznaczenia.

1. Sposób oznaczenia maksymalnych i minimalnych średnic przelotowych porów oraz procentowego udziału powierzchni porów o danych średnicach do całkowitej powierzchni porów w materiałach porowatych, **znamienny tym**, że oczyszczoną próbkę materiału porowatego wielokrotnie poddaje się z jednej jej strony ciśnieniu o określonej zmiennej wartości i mierzy się każdorazowo ilość gazu przechodzącego przez tę próbkę w jednostce czasu, następnie próbkę tę nasycy się cieczą i ponownie wielokrotnie poddaje się ją z jednej jej strony ciśnieniu o określonej, różnej wartości i mierzy się każdorazowo ilość gazu przechodzącego przez tę próbkę w jednostce czasu, otrzymane wyniki nanosi na wykres w układzie ilość wydzielającego się gazu — ciśnienie gazu przed próbką, następnie z wzoru Laplace'a oblicza się średnice przelotowych, równoważnych porów maksymalnych i minimalnych, przy czym początek wydzielania się gazu dla próbki nasyconej cieczą określa maksymalną równoważną średnicę porów a wartość ciśnienia, przy którym następuje zrównanie ilości wydzielającego się gazu próbki suchej i nasyconej cieczą odpowiada minimalnej

równoważnej średnicy porów, oraz oblicza się procentowe udziały przekrojów porów przelotowych poszczególnego przedziału z danego zakresu do całkowitej powierzchni przekrojów porów przelo-

5 towych ze wzoru $N_1 = 100\% - \left(\frac{Q - Q_1}{Q} \cdot 100\% \right)$, w któ-

rym Q oznacza ilość wydzielającego się gazu w jednostce czasu dla próbki suchej przy ciśnieniu p_1 10 odpowiadającemu średnicy d_1 , Q_1 — ilość wydzielającego się gazu w jednostce czasu dla próbki nawilżonej przy ciśnieniu p_1 odpowiadającemu średnicy d_2 .

15 2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawiera wyrównawczy zbiornik gazu (3) wyposażony w reduktor (4) stabilizujący ciśnienie gazu wchodzącego do wyrównawczego zbiornika gazu (3) oraz reduktor (5) upustowy stabilizujący ciśnienie gazu w zbiorniku (3) 20 i manometr (6) oraz zawiera połączone przewodem ze zbiornikiem (3) naczynie (10) z przezroczystego tworzywa z umieszczonym w nim badanym materiałem porowatym, wyposażone w kran (2) do 25 wpuszczania cieczy do wewnątrz naczynia (10) i rotametry (8) o różnych potrzebnych zakresach pomiarowych.

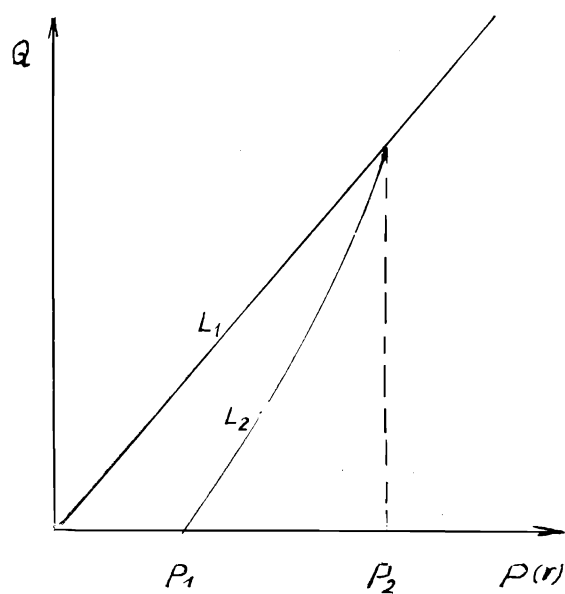


Fig. 1

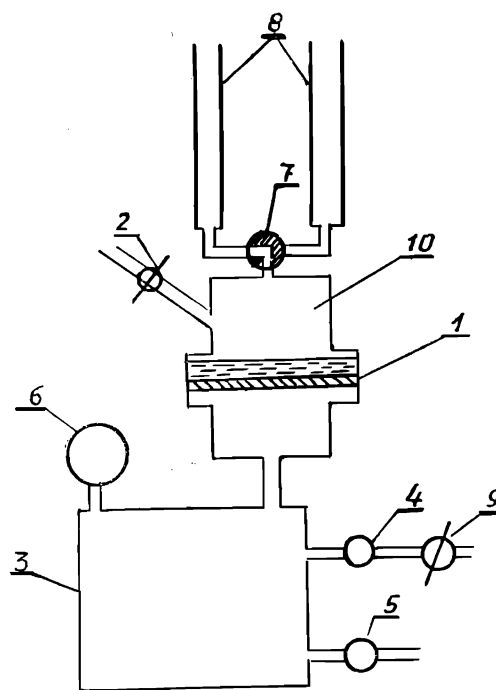


Fig. 2