



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

Int. Cl.³: G 01 N 15/08

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein



FASCICOLO DEL BREVETTO A5

636 199

Numero della domanda: 9442/79

Titolare/Titolari:
Carlo Erba Strumentazione S.p.A.,
Rodano/Milano (IT)

Data di deposito: 22.10.1979

Priorità: 13.12.1978 IT 30787/78

Inventore/Inventori:
Giorgio Sisti, Melzo/Milano (IT)
Ermete Riva, Merate/Como (IT)
Pietro Italiano, Cassina de Pecchi/Milano (IT)

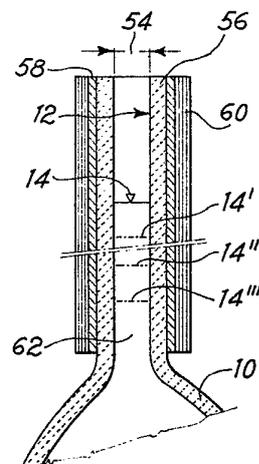
Brevetto rilasciato il: 13.05.1983

Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 13.05.1983

Mandatario:
Patentanwaltsbüro Eder & Cie., Basel

Apparecchio per misurazioni porosimetriche.

Nell'apparecchio per misurazioni porosimetriche, il campione da misurare è posto in un contenitore (10) riempito di mercurio (62) ed il mercurio è sottoposto a pressioni crescenti, con rilevazione delle variazioni di volume del mercurio, che sono correlate alla porosimetria del campione, in corrispondenza del livello del menisco (14) in un capillare (12) formante l'imboccatura del contenitore. Per evitare componenti mobili che attraversano l'ambiente sotto pressione, le variazioni di livello si misurano attraverso le variazioni di capacità di un condensatore variabile a mercurio formato, nel capillare, dal mercurio (62), dalla parete isolante (56) del contenitore e da una armatura esterna (58).



RIVENDICAZIONI

1. Apparecchio per misurazioni porosimetriche, del tipo comprendente un recipiente (10) alloggiante il solido da analizzare immerso in mercurio, atto ad essere sottoposto ad aumenti controllati di pressione, per provocare l'introduzione progressiva del mercurio nei pori, il detto recipiente comprendendo mezzi (32) per elettricamente collegare il mercurio con l'esterno ed essendo dotato di un'imboccatura costituita da un capillare (12) a diametro calibrato nel quale si trova il menisco (14) di mercurio in ogni condizione di pressione durante la misura, caratterizzato dal fatto che il citato capillare (12) è disposto verticalmente, aperto verso l'alto, è in materiale dielettrico, presenta pareti (56) di spessore calibrato ed è esternamente circondato da un'armatura (58) in materiale elettricamente conduttore, la quale è collegata, all'esterno della zona sottoposta a pressione ed assieme ai mezzi (32) di collegamento con il mercurio del recipiente, in un circuito comprendente una sorgente di energia elettrica (66) e un misuratore delle variazioni capacitive del condensatore a mercurio formato, nel capillare, dal mercurio, dall'armatura e dalla parete dielettrica del capillare stesso.

2. Apparecchio come alla rivendicazione 1, del tipo in cui il detto recipiente è un'ampolla di vetro atta ad essere alloggiata in un'autoclave (16, 36) riempita con un liquido parzialmente penetrante nell'imboccatura dell'ampolla (10) sottoponibile ad aumenti controllati di pressione, caratterizzato dal fatto che il detto liquido è un liquido avente caratteristiche dielettriche costanti in ogni condizione di pressione durante la misura.

3. Apparecchio come alla rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il detto liquido è olio dielettrico per trasformatori.

4. Apparecchio come alla rivendicazione 2 o 3, caratterizzato dal fatto che il detto capillare (12) è in vetro dimensionalmente stabile con la temperatura.

5. Apparecchio come alla rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che all'esterno dell'armatura metallica (58) è disposto uno strato di materiale antifrizione (60) di centratura del capillare nella sede (42) dell'autoclave (16, 36).

6. Apparecchio come alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la detta sorgente di energia elettrica è un oscillatore ad onda quadra e dal fatto che il detto condensatore variabile a mercurio è inserito nel circuito alimentato dall'oscillatore ad onda quadra assieme ad almeno una coppia di diodi (74, 76) per congiuntamente formare una pompa a diodi operante a frequenza fissa e capacità variabile.

7. Apparecchio come alla rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che la citata pompa a diodi alimenta, attraverso un condensatore di integrazione (80), un amplificatore controeccitato (82, 84) ai cui capi (86) viene rilevata una differenza di potenziale proporzionale alla capacità del condensatore a mercurio.

La presente invenzione concerne un apparecchio per misurazioni porosimetriche, del tipo comprendente un recipiente (10) alloggiante il solido da analizzare immerso in mercurio, atto ad essere sottoposto ad aumenti controllati di pressione, per provocare l'introduzione progressiva del mercurio nei pori, il detto recipiente comprendendo mezzi per elettricamente collegare il mercurio con l'esterno ed essendo dotato di un'imboccatura costituita da un capillare a diametro calibrato nel quale si trova il menisco di mercurio in ogni condizione di pressione durante la misura.

Questi apparecchi sono in grado di rilevare il volume e le dimensioni di microcavità superficiali, o pori, in sostan-

ze solide, stabilendo una corrispondenza biunivoca, almeno per punti, fra una determinata dimensione radiale media, o una gamma di dimensioni radiali medie dei pori, ed il volume degli stessi. In altre parole, l'apparecchio è in grado di determinare il volume dai pori del solido aventi un determinato raggio medio e, successivamente, il volume dei pori aventi raggi medi sempre minori.

Sono già noti apparecchi del genere, operanti secondo il metodo detto di Drake, il quale comprende essenzialmente la disposizione del solido in esame in un recipiente, la formazione del vuoto in tale recipiente, il riempimento dello stesso con mercurio e la sottoposizione del mercurio a pressioni man mano crescenti.

Per ogni determinato valore di pressione, è possibile stabilire un raggio medio dei pori nei quali il mercurio penetra. In altre parole, ogni valore di pressione corrisponde un valore del raggio medio dei pori, al di sopra del quale i pori sono riempiti di mercurio, mentre il mercurio non penetra invece nei pori che hanno un raggio medio inferiore.

Questo valore del raggio medio è dato dalla relazione seguente (Drake, Washbaum ed altri):

$$R_m = \frac{2 \sigma \cos \theta}{p}$$

dove:

- R_m = raggio medio dei pori, in Å;
 σ = tensione di vapore del mercurio a 25°C (temperatura alla quale si conduce l'analisi);
 θ = angolo di contatto fra mercurio e materiale sotto analisi. Questo angolo è noto per ogni materiale ed ha un valore di circa 140°, comunque sempre compreso fra 130° e 150°;
 p = pressione esercitata.

È chiaro quindi che, conoscendo i valori di σ e θ , e misurando il valore di p è facile ed automatico correlare p ad R_m ed ottenere quest'ultimo valore dalla facile conoscenza di p , misurabile con precisione attraverso un qualunque sistema noto adatto.

Allo scopo di ottenere la richiesta correlazione biunivoca fra il volume dei pori ed il relativo raggio medio R_m è poi necessario effettuare, per ogni valore di R_m , e cioè per ogni valore di p , un'esatta misurazione delle variazioni di volume del mercurio nel recipiente. Infatti, trattandosi di liquido incompressibile, ogni diminuzione rilevabile all'esterno del volume di Hg si traduce chiaramente nell'introduzione di un uguale volume di Hg nei pori del solido in esame. Anzi, si tende a realizzare una curva continua (oggi ottenibile però solo per estrapolazione di punti) che correli i valori del volume e del raggio medio dei pori. Nell'applicazione pratica di tale metodo, il recipiente citato è costituito da un'ampolla, ad esempio di vetro, che viene a sua volta alloggiata in un'autoclave dove viene immerso un liquido adatto, penetrante anche in parte nell'imboccatura dell'ampolla. Una volta chiusa l'autoclave, il liquido citato viene posto sotto pressione, con valori crescenti, ai quali corrispondono variazioni negative del volume di mercurio nell'ampolla, le quali vengono rilevate in correlazione ai diversi valori di pressione.

Il problema maggiore incontrato finora nell'applicazione del descritto metodo di Drake è risultato proprio nella misurazione delle citate variazioni di volume del mercurio nell'ampolla. Negli apparecchi noti di questo tipo si è tentato di risolvere il problema mediante formazione di un capillare di diametro rigorosamente costante in corrispondenza del collo dell'ampolla e mediante misurazione delle variazioni di livello del mercurio in questo capillare. Tale ultima mi-

surazione viene condotta, negli apparecchi noti, collegando il fondo dell'ampolla, attraverso una sonda metallica attraversante lo stesso, con una sorgente elettrica, utilizzando un liquido dielettrico per il riempimento dell'autoclave e chiudendo il circuito elettrico attraverso il mercurio dell'ampolla ad un ago tastatore che penetra nel capillare fino al contatto con il mercurio. L'ago tastatore è montato su un supporto che viene fatto ruotare in una sede filettata in modo che ad ogni giro del supporto si ha un corrispondente passo di avanzamento dell'ago, al quale corrisponde una determinata variazione di volume del mercurio calcolabile in base al diametro del capillare. L'analisi viene condotta a passi successivi, facendo avanzare l'ago fino al contatto con il mercurio e alla chiusura del circuito elettrico, fermando quindi l'ago ed aumentando la pressione fino all'apertura del circuito per abbassamento del menisco di mercurio, interrompendo l'aumento di pressione e facendo avanzare l'ago per ripetere il ciclo fino al raggiungimento dei valori massimi di pressione.

Da quanto sopra esposto è già possibile vedere quali siano gli svantaggi principali degli apparecchi noti operanti come sopra descritto. Innanzitutto, la precisione della misura è strettamente legata alla precisione di realizzazione dell'avanzamento a vite e la costruzione dell'apparecchio risulta molto complessa, costosa e fonte di numerosi inconvenienti nell'uso, specialmente per la necessità di realizzare tenute in corrispondenza di un componente mobile, come l'ago tastatore, in grado di resistere alle elevatissime pressioni in gioco, che possono giungere a valori dell'ordine di $2000 \div 2500$ atmosfere. In secondo luogo, tenuto conto che le variazioni di volume in gioco sono pur sempre minime, l'accuratezza della misura lascia molto a desiderare.

Inoltre, tale accuratezza è influenzata negativamente dalla possibilità che il mercurio contenuto nell'ampolla subisca un'ossidazione superficiale, la quale modifica la forma del menisco in modo che quando quest'ultimo viene allontanato dall'ago il contatto non viene interrotto, falsando completamente il risultato della misura. Infine, la misurazione avviene, come descritto, con un sistema discontinuo, che permette di ottenere solo una serie di punti i quali devono poi essere estrapolati per giungere ad una curva Volume-Raggio medio, il che complica e prolunga ulteriormente l'analisi, che già richiede un tempo molto lungo per la descritta alternanza di fasi.

Ciò premesso, la presente invenzione propone ora un nuovo porosimetro, sempre operante secondo il citato metodo di Drake e sulla base della misurazione delle variazioni di livello del mercurio nel capillare formante il collo del recipiente, nel quale vengono evitati gli inconvenienti degli apparecchi noti ed in particolare nel quale la misurazione delle dette variazioni di livello è effettuata senza che vi siano componenti mobili. Pertanto, vengono immediatamente eliminati i citati inconvenienti costruttivi ed inoltre, come si vedrà meglio in seguito, la misura può essere effettuata con grande rapidità, in continuo, con un'accuratezza molto maggiore, senza pericolo che venga influenzata dall'ossidazione superficiale del mercurio e inoltre con facile possibilità di trasformazione dei dati in forma digitale.

Essenzialmente, l'invenzione, riguarda ora un apparecchio per misurazioni porosimetriche, del tipo inizialmente definito e caratterizzato dal fatto che il citato capillare è disposto verticalmente, aperto verso l'alto, è in materiale dielettrico, presenta pareti di spessore calibrato ed è esternamente circondato da un'armatura in materiale elettricamente conduttore, la quale è collegata, all'esterno della zona sottoposta a pressione, assieme ai mezzi di collegamento con il mercurio del recipiente, in un circuito comprendente una sorgente di energia elettrica e un misuratore delle

variazioni capacitive del condensatore a mercurio formato, nel capillare, dal mercurio, dall'armatura e dalla parete dielettrica del capillare stesso.

In effetti, si è constatato che la formazione del detto condensatore al mercurio e la rilevazione delle variazioni capacitive dello stesso permettono, oltre ad una eliminazione dei problemi costruttivi sopra accennati dovuta alla eliminazione di componenti mobili attraversanti l'interfaccia fra zona ad alta pressione e zona a pressione atmosferica, un'accuratezza nella misura delle variazioni di volume del mercurio che risulta da 50 a 400 volte maggiore di quella degli apparecchi noti e che inoltre non è influenzata dall'eventuale ossidazione del menisco di mercurio.

Ancora, la misura può essere effettuata con considerevole rapidità e soprattutto con continuità, creando i presupposti per ottenere direttamente curve continue Raggio medio-Volume pori e per ottenere quindi curve caratteristiche o spettri di porosità delle varie sostanze.

Quando, secondo la tecnica già nota, il recipiente è formato da un'ampolla di vetro in un'autoclave riempita con liquido adatto, è particolarmente importante che questo liquido abbia un comportamento dielettrico costante a tutte le pressioni in gioco, ed a questo proposito si è constatato che risulta particolarmente conveniente l'uso di comune olio dielettrico per trasformatori.

L'invenzione verrà ora descritta con riferimento ad una preferita forma di realizzazione della stessa, illustrata nel disegno allegato, in cui:

la fig. 1 è uno schema dell'apparecchio per misurazioni porosimetriche;

la fig. 2 è una sezione, condotta secondo un piano assiale, dell'autoclave e dell'ampolla inserita nella medesima, per l'effettuazione delle misurazioni porosimetriche;

la fig. 3 è una sezione parziale, in scala ingrandita, del collo o imboccatura dell'ampolla di misurazione.

Con riferimento al disegno e seguendo il già citato metodo di Drake, le misurazioni porosimetriche citate vengono effettuate disponendo il campione da analizzare in un recipiente, ad esempio costituito da un'ampolla 10 in vetro od altro materiale adatto, nella quale viene fatto il vuoto e quindi viene immerso fino ad un determinato livello in corrispondenza della relativa imboccatura 12, essenzialmente a forma di capillare. Il detto livello è indicato con 14 nella fig. 3.

Sempre secondo la tecnica nota, l'ampolla 10 viene immessa in un'autoclave meglio illustrata in fig. 2 ed essenzialmente formata da un corpo 16 chiuso a tenuta da un raccordo inferiore 18, portante guarnizioni 20, il quale è attraversato, sempre a tenuta da un elettrodo 22 elettricamente collegato ad una sede conica 24 sostenuta dal raccordo inferiore 18 e isolata, come indicato in 26, dal medesimo. Come illustrato, l'elettrodo 22 attraversa assialmente il raccordo inferiore 18 e la tenuta in corrispondenza del medesimo è garantita da un premistoppa 28 e da un bocchettone avvitato 30. L'ampolla 10 è attraversata sul suo fondo da un conduttore 32 che pone in comunicazione il mercurio contenuto nella medesima con l'elettrodo 22 attraverso una goccia di mercurio 34 posta nella sede conica dell'elemento 24. Come è illustrato, l'ampolla 10 è inserita nel corpo 16 dell'autoclave, il quale viene chiuso superiormente per mezzo di una testa 36 dotata di guarnizioni di tenuta 38 e bloccata amovibilmente in posizione per mezzo di una ghiera avvitabile 40. La testa 36 presenta, in corrispondenza dell'estremità superiore della sua apertura assiale 42, un dispositivo 44 per lo sfiato dell'aria, avvitabile e svitabile manualmente per permettere la fuoriuscita di aria attraverso il medesimo e rispettivamente per chiudere a tenuta il volume interno dell'autoclave. L'apertura 42 del-

la testa 36 dell'autoclave si adatta sull'imboccatura o collo dell'ampolla 10.

Contrariamente alle realizzazioni note, la testa 36 dell'autoclave può essere superiormente chiusa, o per costruzione o tramite un adatto mezzo di chiusura, senza i problemi provocati dalla necessità di mantenere la tenuta pur avendo un componente mobile come l'ago tastatore delle realizzazioni note. Nella forma di realizzazione illustrata, è stata indicata con 46 una sede filettata per l'inserzione di un elemento di chiusura a tenuta che permetta di portare all'esterno il collegamento elettrico necessario alla determinazione delle variazioni di volume del mercurio nell'ampolla 10, come sarà meglio descritto in seguito. Questo elemento di chiusura inseribile nella sede 46 può essere del tipo di quello previsto al piede dell'autoclave e precedentemente descritto, oppure di qualsiasi altro tipo noto ed adatto a sopportare le elevate pressioni in gioco, tenuto conto che il collegamento elettrico deve essere isolato rispetto al corpo 16 e alla testa 36 dell'autoclave, ma non sono in ogni caso previste parti mobili.

L'autoclave illustrata presenta nel proprio corpo 16 un raccordo 48, collegato tramite un condotto 50 alla cavità interna 52 della stessa e collegabile esternamente ad un dispositivo (non illustrato) per alimentare liquido in pressione nella cavità 52 della stessa autoclave. Nell'effettuazione di misurazioni porosimetriche secondo il metodo di Drake, una volta inserita l'ampolla 10 nell'autoclave e chiusa quest'ultima, nella stessa viene immerso un adatto liquido, che riempie tutta la cavità 52 dell'autoclave esternamente all'ampolla 10 e penetra nell'imboccatura 12 di quest'ultima, fino al livello del menisco di mercurio 14. Durante questa immissione di liquido, l'aria presente nell'autoclave viene completamente scaricata attraverso lo sfiato 44, che viene successivamente chiuso. Dopo questa procedura preliminare, si passa direttamente alla fase di misurazione, incrementando la pressione del liquido immerso attraverso il raccordo 48 e misurando contemporaneamente le variazioni di volume del mercurio nell'ampolla 10, attraverso misurazione dell'abbassamento del menisco 14 a diversi livelli 14', 14'', 14''', in corrispondenza a valori crescenti di pressione. Correlando i valori di pressione ed i diversi livelli decrescenti del menisco di mercurio 14, è possibile ottenere, con opportune formule di trasformazione, una serie di valori, rappresentanti il raggio medio dei pori ed il volume corrispondente degli stessi, come detto in precedenza.

Per l'effettuazione delle misurazioni citate, viene utilizzata un'ampolla 10 la cui parte di imboccatura 12, oltre ad avere un diametro interno 54 esattamente calibrato, presenta una parete 56 in materiale dielettrico e di spessore anch'esso esattamente calibrato, circondata da un'armatura metallica 58 in modo che si venga a formare, tra il mercurio 62 contenuto nell'ampolla, il dielettrico 56 e l'armatura metallica 58, un condensatore a mercurio, la cui capacità varia ovviamente in relazione alla posizione del menisco 14 nel capillare 12. All'esterno dell'armatura metallica 58 è previsto uno strato 60 in materiale antifrizione, preferibilmente politetrafluoroetilene, per una migliore centratura dell'ampolla nell'apertura della testa 36 dell'autoclave.

È chiaro che, affinché la detta misurazione di volume o di livello 14 del mercurio nell'ampolla 10 sia accurata ed affidabile, oltre alle condizioni di calibratura del diametro 54 del capillare e dello spessore della parete 56 del mede-

simo, è necessario che siano verificate altre condizioni, e precisamente è necessario che il materiale formante la parete 56 e in generale l'ampolla 10, costituito preferibilmente da vetro, risulti stabile a tutti i livelli di temperatura e di pressione in gioco; inoltre, è necessario che il liquido che riempie l'autoclave e che penetra nell'imboccatura dell'ampolla 10 fino al menisco 14 sia un liquido dielettrico con caratteristiche costanti a tutti i livelli di pressione in gioco e cioè praticamente dalla pressione atmosferica fino a 2000-2500 atmosfere. A questo proposito, si è sorprendentemente constatato che un liquido particolarmente adatto è costituito da olio dielettrico per trasformatori, di tipo commercialmente disponibile.

Per una misurazione delle variazioni di capacità del condensatore 60, 56, 58 sopramenzionato, viene previsto un circuito del tipo di quello schematicamente illustrato in fig. 1. Secondo tale figura, l'elettrodo 22 viene collegato, tramite un conduttore 64, ad una sorgente di energia 66 costituita da un oscillatore ad onda quadra, la cui altra uscita viene collegata a massa in 68 attraverso un conduttore 70, assieme al corpo 16 dell'autoclave. L'armatura 58 del condensatore a mercurio viene collegata, attraverso un conduttore 72, ad una coppia di diodi 74, 76, a sua volta collegata tramite un conduttore 78 all'oscillatore 66, in modo che il detto condensatore a mercurio ed i diodi 74, 76 formino una cosiddetta pompa a diodi, costituente un componente circuitale per sé ben noto e comunemente utilizzato per una conversione frequenza-tensione. In questo particolare impiego, la frequenza dell'oscillatore ad onda quadra 66 è costante mentre varia la capacità del condensatore con le variazioni di livello del menisco 14. Un condensatore di integrazione 80 rende continua la corrente che viene alimentata ad un amplificatore 82 controreazionato in 84, in modo che ai capi 86 si ottiene un valore di tensione che è direttamente proporzionale alla capacità del condensatore a mercurio precedentemente citato. L'utilizzazione di una pompa a diodi per questa misurazione non è critica ma è particolarmente vantaggiosa in quanto permette di risolvere in modo economico e funzionale il problema della guardia e cioè della eliminazione di capacità parassite che potrebbero influenzare il valore della misura.

Dopo quanto detto, i vantaggi del nuovo porosimetro risultano ora evidenti e vengono qui ricordati. Innanzitutto, viene evitata la presenza di componenti tastatori mobili per la rilevazione del livello di mercurio nel capillare 12 dell'ampolla. In secondo luogo, la detezione può essere effettuata in continuo con possibilità di tracciamento immediato di curve raggio medio-volume dei pori e con una rapidità molto maggiore di quella consentita dagli apparecchi noti. Ancora, l'accuratezza della misurazione non viene influenzata dall'eventuale ossidazione del menisco di mercurio e risulta molto maggiore di quella delle apparecchiature note. Infatti, si può arrivare a rilevare variazioni di corrente fino a decimi di micro ampere, mentre una variazione di altezza del menisco 14 di $\frac{1}{10}$ mm può arrivare a corrispondere a 17 micro ampere. Pertanto, si calcola di ottenere una accuratezza da 50 a 400 volte maggiore rispetto a quella degli apparecchi fino ad ora noti. Infine, i dati, ottenuti ai morsetti 86 sotto forma di un segnale analogico di tensione variabile da 0 a 10 volt, possono essere facilmente convertiti mediante un convertitore analogico/digitale, in una adatta forma digitale.

