

УДК 66.063.2.011

Оперативный контроль коэффициента диффузии в массивных изделиях из анизотропных пористых материалов

В.П. Беляев¹, С.В. Мищенко², П.С. Беляев²

¹Корпорация «Росхимзащита», Тамбов

²Тамбовский государственный технический университет

E-mail: bps800@yandex.ru

Представлен оперативный метод определения коэффициента диффузии полярных растворителей в анизотропных пористых материалах, обеспечивающий возможность контроля состояний изделий без их разрушения. Для реализации предлагаемого метода не требуется проведение предварительной градуировки применяемого преобразователя локальной концентрации растворителя в твердой фазе по каждой новой системе «пористый материал–растворитель», что существенно повышает производительность исследований. Метод обладает гибкостью в плане возможности измерения входящих в расчетное выражение величин на участках кривых с высокой чувствительностью к изменению параметров и в диапазоне со стабильным и помехозащищенным выходным сигналом преобразователя концентрации, что обеспечивает повышение точности контроля.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, одноосно-армированные изделия, пористый материал, коэффициент диффузии, анизотропия.

Введение

Развитие современных высокотехнологичных производств тесно связано с использованием новых пористых материалов, качественные характеристики которых определяются особенностями протекания процессов массопереноса жидких и газообразных сред, а также превращениями на границе раздела фаз [1–3]. Интенсивные исследования в поисках перспективных технологических решений и разработки модификаторов приводят к появлению значительного количества новых композиционных материалов [4]. Оценка их эффективности часто определяется способностью обеспечивать массоперенос целевых компонентов по системе пор, которая характеризуется коэффициентом диффузии. В настоящее время часто используются изделия в виде блоков или панелей из волокнистых композиционных материалов [5, 6], обладающих существенной анизотропией свойств, обусловленной вынужденным формированием или случайной ориентацией волокон при их производстве [5–7]. В связи с наличием специфических свойств широкое распространение получили одноосно-армированные композиционные материалы и, следовательно, заметно активизировалось развитие перспективных технологий их получения [4, 8–11].

Для определения коэффициента диффузии в композиционных материалах наиболее часто используются методы, предусматривающие измерение пространственных распределений диффундирующих веществ [12–14]. В настоящее время достигнуты значительные

успехи в исследованиях процессов тепло- и массопереноса. Разработаны современные методы, позволяющие проводить непрерывное измерение пространственных распределений диффундирующих веществ без нарушения структуры исследуемых образцов, к которым относятся методы ядерного магнитного резонанса (Nuclear Magnetic Resonance (NMR) imaging) [15, 16], гаммаскопии (Gamma-ray attenuation) [17], нейтронной радиогрaфии (Neutron Radiography) [18], компьютерной томографии (Computer Tomography), методы с использованием рентгеновских лучей (X-rays) [12], инфракрасной (ИК) термографии [19]. Однако применяемая аппаратура часто характеризуется значительными массогабаритными параметрами и высокой стоимостью, а реализуемые методики измерения значительной продолжительностью.

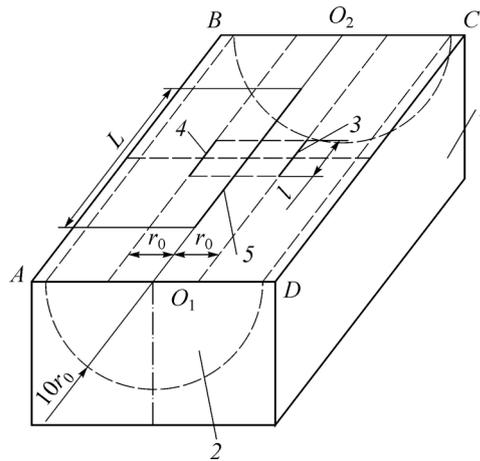
Тенденцией в развитии приборостроения является все более широкое использование методов неразрушающего контроля, в том числе в области исследования процессов тепло- и массопереноса [19]. В частности, в области измерения теплофизических характеристик, таких как теплопроводность, коэффициент температуропроводности и теплоемкость твердых материалов, успешно применяются высокопроизводительные импульсные методы неразрушающего контроля [20–22], в то время как большинство известных методов измерения коэффициента диффузии предусматривает использование образцов специальных форм и размеров [12–19], что делает затруднительным их применение для неразрушающего оперативного контроля коэффициента диффузии в готовых изделиях, особенно с выраженной анизотропией свойств [23]. При этом аппаратура для измерения пространственных распределений диффузанта часто нуждается в индивидуальной градуировке по каждой новой системе «пористый материал–диффундирующее вещество», что существенно снижает быстродействие методов и реализующих их устройств. Построение статической характеристики применяемых преобразователей — зависимости их выходной характеристики от содержания диффузанта в твердой фазе — связано со значительными затратами времени.

К необходимым данным для расчета технологических процессов получения и эксплуатации одноосно-армированных изделий из пористых материалов относятся данные по коэффициентам диффузии, прежде всего в поперечном к расположению волокон направлении, т.к. диффузия именно в этом направлении является лимитирующей стадией процессов [1–3]. Цель настоящей работы — разработка и исследование оперативного метода неразрушающего контроля состояния массивных изделий из одноосно-армированных пористых материалов, позволяющего измерять коэффициент диффузии полярных растворителей при отсутствии реальной статической характеристики преобразователя локальной концентрации распределенного в твердой фазе вещества.

Для возможности измерения коэффициента диффузии разработанным методом в контролируемом изделии организуют радиальный массоперенос, аналогичный распространению растворителя в неограниченной среде при импульсном воздействии линейным источником массы. Предположим, что статическая характеристика преобразователя для контролируемого изделия и диффундирующего растворителя отсутствует. Рассмотрим последовательность измерительных операций, обеспечивающих определение искомого коэффициента диффузии.

На рис. 1 изображена физическая модель метода. Для измерения коэффициента диффузии подлежащее контролю изделие 1 должно иметь равномерное начальное распределение растворителя и плоскую поверхность $ABCD$ необходимых размеров. Пунктиром здесь обозначены минимально допустимые размеры контролируемого массивного изделия, составляющие половину сплошного цилиндра 2. К поверхности $ABCD$ прижимается измерительное устройство (на рисунке не показано), имеющее специальный паз для размещения движущегося источника растворителя постоянной производительности. Измерительное устройство обеспечивает гидроизоляцию поверхности изделия в зоне действия источника и прилегающей к ней области контроля распространения растворителя.

Рис. 1. Физическая модель метода.
Обозначения см. в тексте.



Импульсное воздействие осуществляется вдоль линии O_1O_2 поверхности $ABCD$, ориентированной в направлении расположения армирующих волокон. Для реализации импульсного воздействия используется вращающийся увлажняющий диск, соединенный с дозирующим устройством. Длина линии контакта 5 с увлажняющим диском равна L , толщина — 0,3 мм. Доза нанесенного растворителя определяется по мерной емкости. После подачи дозы растворителя паз измерительного устройства герметизируется заглушкой. При этом обеспечивается однонаправленный массоперенос в нужном направлении, не искаженный массопереносом в других направлениях.

В измерительном устройстве на поверхности, контактирующей с плоскостью $ABCD$ контролируемого изделия, на линиях, параллельных линии L нанесения импульсного воздействия, и на заданном расстоянии r_0 от нее, расположены электроды 3, 4 гальванического преобразователя в виде прямолинейных отрезков длиной l . После подачи дозы растворителя мощностью W фиксируется изменение электродвижущей силы (ЭДС) гальванического преобразователя во времени.

Размеры плоского участка изделия в направлении расположения армирующих волокон, а также длину линии, по которой наносится импульсное воздействие, выбирают из условия превышения величины $20r_0 + l$, где l — длина прямолинейных отрезков электродов гальванического преобразователя, контактирующих с поверхностью изделия на линиях, параллельных линии импульсного воздействия. Минимальные размеры контролируемого массивного изделия в зоне действия линейного источника должны превышать в направлении нанесения линейного импульса половину сплошного цилиндра радиусом не менее $10r_0$, образованного плоскостью контакта измерительного зонда и контролируемого изделия (рис. 1). В этом случае массоперенос в области нанесения рассмотренного выше увлажняющего воздействия дозой растворителя может описываться краевой задачей для неограниченного цилиндра при действии линейного импульсного источника [24]:

$$\frac{\partial U(r, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial U(r, \tau)}{\partial r} \right] + \frac{W}{\rho_0} \bar{\delta}(r, \tau), \quad \tau > 0, \quad 0 \leq r < \infty,$$

$$U(r, 0) = U_0, \quad \partial U(0, \tau) / \partial r = 0, \quad U(\infty, \tau) = U_0,$$

где $U(r, \tau)$ — концентрация растворителя в исследуемом изделии на расстоянии r от линейного источника импульса массы в момент времени τ , D — коэффициент диффузии растворителя, $\bar{\delta}(r, \tau)$ — δ -функция Дирака, ρ_0 — плотность абсолютно сухого исследуемого материала; W — мощность «мгновенного» источника массы, действовавшего в начале координат ($r = 0$), вычисляемая как отношение дозы растворителя, подведенной к контролируемому изделию, к длине линии импульсного воздействия L ; U_0 — начальная концентрация растворителя в исследуемом материале в момент времени $\tau = 0$. В данном случае исследуемое изделие рассматривается как половина неограниченного

цилиндра, образованная путем деления исходного цилиндра на две части плоскостью $ABCD$, проходящей через линию 5 импульсного воздействия.

Изменение концентрации растворителя $U(r_0, \tau)$ на расстоянии r_0 от источника описывается уравнением [24]

$$U(r_0, \tau) = W / \left(4\pi D \rho_0 \tau \exp(r_0^2 / 4D\tau) \right). \quad (1)$$

Между значением коэффициента диффузии и моментом времени τ_{\max} , соответствующим максимуму на кривой $U(r_0, \tau)$ изменения концентрации растворителя на расстоянии r_0 от оси источника, имеется связь [24]:

$$D = r_0^2 / (4\tau_{\max}). \quad (2)$$

Расчетная зависимость для определения искомого коэффициента диффузии получена на основании следующих исследований. После импульсного воздействия дозой растворителя на заданном расстоянии r_0 от линейного источника наблюдается изменение концентрации в виде характерных кривых, имеющих восходящую ветвь от начала импульсного воздействия до момента τ_{\max} и нисходящую ветвь, наблюдаемую после наступления момента τ_{\max} [24]. Выберем два произвольных одинаковых значения концентрации $U^*(r_0, \tau)$: на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения концентрации во времени. Моменты времени τ_1 и τ_2 , в которые достигаются эти значения концентрации, могут быть определены из выражения (1) с учетом (2):

$$U^*(r_0, \tau_1) = W / \left[4\pi D \rho_0 \tau_1 \exp(-\tau_{\max} / \tau_1) \right], \quad (3)$$

$$U^*(r_0, \tau_2) = W / \left[4\pi D \rho_0 \tau_2 \exp(-\tau_{\max} / \tau_2) \right]. \quad (4)$$

Деление (3) на (4) приводит к выражению

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \exp\left(\frac{\tau_{\max}}{\tau_2} - \frac{\tau_{\max}}{\tau_1}\right) = 1. \quad (5)$$

Из (5) находим

$$\tau_{\max} = \frac{\tau_2 \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}. \quad (6)$$

Из (6) с учетом (2) получим выражение для определения искомого коэффициента диффузии:

$$D = r_0^2 (\tau_2 - \tau_1) / \left[4\tau_2 \tau_1 \ln(\tau_2 / \tau_1) \right]. \quad (7)$$

Таким образом, для определения искомого коэффициента диффузии предлагаемым методом необходимо измерить два момента времени τ_1 и τ_2 , при которых наблюдаются два произвольных одинаковых значения концентрации $U^*(r_0, \tau)$ на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения концентрации во времени. В связи с тем, что поиск статической характеристики применяемого преобразователя локальной концентрации в результате градуировки в процессе эксперимента не выполнялся, будем фиксировать не концентрацию $U(r_0, \tau)$, а связанную с ней ЭДС применяемого гальванического преобразователя. Вследствие монотонности статической характеристики последнее достижение концентрацией своих одинаковых значений $U^*(r_0, \tau_1)$ и $U^*(r_0, \tau_2)$ на восходящей и нисходящей ветвях кривой происходит в те же моменты времени τ_1 и τ_2 , что и достижение одинаковых значений ЭДС, соответствующих данной концентрации: $E^*(r_0, \tau_1)$ и $E^*(r_0, \tau_2)$.

Для повышения точности необходимо, чтобы измеряемое значение ЭДС находилось на среднем (рациональном) участке статической характеристики, имеющем стабильный сигнал преобразователя и высокую чувствительность к изменению концентрации. Исследования показывают, что рациональный участок статической характеристики соответствует изменению ЭДС преобразователя в диапазоне [25]

$$(0,7 - 0,9) E_c, \quad (8)$$

где E_c — сигнал преобразователя, соответствующий переходу растворителя из области связанного с твердой фазой исследуемого материала в область свободного состояния. Из этого диапазона и предлагается выбирать равные значения ЭДС преобразователя, что способствует повышению точности определения искомого коэффициента диффузии.

Коэффициент диффузии может быть найден также из соотношения (2). Однако параметр τ_{\max} определяется на том участке кривой изменения ЭДС, где производная сигнала преобразователя по времени близка нулю. При этом наблюдается недостаточная чувствительность измеряемого параметра к изменению времени, что обуславливает значительную погрешность определения данного момента времени. Кроме того, достигаемое значение концентрации растворителя может оказаться за пределами рационального участка статической характеристики применяемого преобразователя, что может привести к значительным дополнительным потерям точности. Предлагаемый метод обладает достаточной гибкостью, т.к. при его реализации нет жесткой привязки к значениям ЭДС, по которым определяются входящие в расчетное выражение (7) моменты времени τ_1 и τ_2 . Достаточно широкий диапазон (8) позволяет выбирать значения $E^*(r_0, \tau_1)$ и $E^*(r_0, \tau_2)$ на участках кривой с высокой чувствительностью к изменению времени, что обеспечивает повышение точности контроля.

Таким образом, для определения искомого коэффициента диффузии необходимо выполнить следующие измерительные операции.

1. Разместить на плоской поверхности изделия с равномерным начальным распределением растворителя измерительный зонд.
2. Нанести при помощи источника импульс дозой растворителя, герметизировать паз зонда заглушкой и осуществить регистрацию изменения ЭДС гальванического преобразователя во времени.
3. Выбрать два произвольных одинаковых значения $E^*(r_0, \tau_1)$ и $E^*(r_0, \tau_2)$ из диапазона (8) соответственно на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения ЭДС во времени, характеризующихся высокой чувствительностью к изменению времени.
4. Определить значения моментов времени τ_1 и τ_2 , в которые достигаются $E^*(r_0, \tau_1)$ и $E^*(r_0, \tau_2)$.
5. Рассчитать согласно (7) коэффициент диффузии.

Для проверки работоспособности метода авторами использовался экспериментальный образец цементно-волокнутой плиты толщиной 50 мм, плотностью в сухом состоянии 1320 кг/м^3 , с одноосно ориентированными хлопчатобумажными нитями диаметром 0,4 мм. Образец готовили следующим образом. Хлопчатобумажные нити наматывали на оправку, обеспечивающую их одноосное ориентирование, затем оправку с намотанными нитями помещали в прямоугольный лоток и заливали цементным молоком. После затвердевания помещали образец для набора прочности в автоклав. Затем его высушивали и проводили исследование коэффициента диффузии влаги. Для измерений использовались электроды гальванического преобразователя в виде прямолинейных отрезков длиной ~ 5 мм, диаметром 0,2 мм. Длина линии импульсного воздействия L составляла приблизительно 85 мм, расстояние r_0 от электродов гальванического преобразователя

до линии нанесения импульсного воздействия — 4 мм, вносимая при импульсном воздействии доза влаги — порядка 0,5 мг. Длительность эксперимента не превышала 90 минут.

На рис. 2 представлен сравнительный анализ результатов 20-кратных измерений коэффициента диффузии влаги в цементно-волокнистой плите при использовании предлагаемого метода и метода, основанного на измерении τ_{\max} . Погрешность результата измерения определялась по формуле

$$\delta_{\Sigma} = t_{\alpha,n} S_n / (\bar{D}\sqrt{n}),$$

где \bar{D} — математическое ожидание случайной величины, $t_{\alpha,n}$ — коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности α и количестве измерений n , S_n — среднеквадратическая погрешность отдельного измерения, имеющая вид:

$$S_n = \sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / (n-1)}.$$

Проведенные экспериментальные исследования показали, что случайная погрешность результата измерения коэффициента диффузии влаги в цементно-волокнистой плите при двадцатикратных испытаниях ($t_{\alpha,n} = 2,1$ при $\alpha = 0,95$) не превышала 7%. При использовании метода, основанного на измерении τ_{\max} , она составляла свыше 9%. Довольно значительный разброс данных при использовании обоих методов объясняется, по-видимому, зависимостью искомого коэффициента диффузии от концентрации растворителя, частичной неравномерностью подачи растворителя вдоль линии нанесения импульсного воздействия и наличием контактного сопротивления.

Таким образом, предлагаемый метод может быть использован для определения коэффициента диффузии полярных растворителей в одноосно-армированных массивных пористых изделиях, имеющих по крайней мере одну плоскую поверхность заданных размеров, без их разрушения. Достаточно высокая производительность контроля обеспечивается использованием реакций объекта на динамические импульсные воздействия и исключением необходимости проведения индивидуальной градуировки измерителя локальной концентрации растворителей в твердой фазе анализируемых материалов по каждой новой системе «пористый материал–растворитель». Возможность измерения входящих в расчетное выражение величин на участках кривых с высокой чувствительностью к изменению параметров и использования диапазона статической характеристики применяемого преобразователя со стабильным и помехозащищенным сигналом позволяет повысить точность контроля.

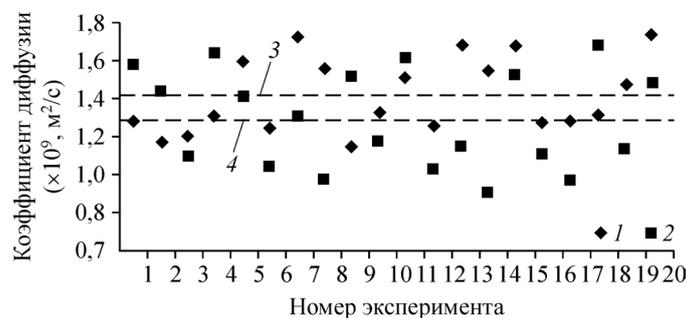


Рис. 2. Результаты измерения коэффициента диффузии предлагаемым методом (1) и методом, основанным на регистрации момента достижения максимума концентрации (2). 3 и 4 — соответственно средние значения, полученные для 1 и 2.

Список литературы

1. Каргашов Э.М., Рудобашта С.П. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Колосс, 2010. 480 с.
2. Федосов С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. Иваново: ИПК «ПресСто», 2010. 364 с.
3. Павлокевич Н.В. Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах. Минск: Изд. отдел ин-та тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2002. 140 с.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33.
5. Сафин Р.Г., Степанов В.В., Хайруллина Э.Р., Гайнуллина А.А., Степанова Т.О. Современные строительные композиционные материалы на основе древесных отходов // Вестн. Казанского технологического ун-та. 2014. Т. 17, № 20. С. 123–128.
6. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ. 2013. № 8. С. 4–13.
7. Drchalová J., Černý R. A simple gravimetric method for determining the moisture diffusivity of building materials // Construction and Building Materials. 2003. Vol. 17, No. 3. P. 223–228.
8. De Albuquerque A.C., Joseph K., de Carvalho L.H., d'Almeida J.R.M. Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites // Composites Sci. and Technology. 2000. Vol. 60, No. 6. P. 833–844.
9. Singh R.N. High-temperature mechanical properties of a uniaxially reinforced zircon-silicon carbide composite // J. American Ceramic Society. 1990. Vol. 73, No. 8. P. 2399–2406.
10. Akil H., Omar M.F., Mazuki A.A.M., Safiee S.Z.A.M., Ishak Z.M., Bakar A.A. Kenaf fiber reinforced composites: a review // Materials & Design. 2011. Vol. 32, No. 8–9. P. 4107–4121.
11. Peng X., Fan M., Hartley J., Al-Zubaidy M. Properties of natural fiber composites made by pultrusion process // J. Composite Materials. 2012. Vol. 46, No. 2. P. 237–246.
12. Roels S., Carmeliet J. Analysis of moisture flow in porous materials using microfocus X-ray radiography // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. Vol. 49, No. 25. P. 4762–4772.
13. Delgado J.M.P.Q., Ramos N.M.M., de Freitas V.P. Application of different transient sorption methods to evaluate moisture diffusion coefficients of building materials on the hygroscopic range // J. Building Physics. 2012. Vol. 35, No. 3. P. 251–266.
14. Scheffler G.A., Plagge R. Methods for moisture storage and transport property determination of autoclaved aerated concrete // Articles submitted 5th Int. Autoclaved Aerated Concrete Conf., September 2011. Bydgoszcz, Poland. P. 337–350.
15. Pel L., Hazrati K., Kopinga K., Marchand J. Water absorption in mortar determined by NMR // Magnetic Resonance Imaging. 1998. Vol. 16, No. 5. P. 525–528.
16. Koptug I.V., Sagdeev R.Z. Applications of NMR tomography to mass transfer studies // Russian Chemical Reviews. 2002. Vol. 71, No. 10. P. 789–835.
17. Nizovtsev M.I., Stankus S.V., Sterlyagov A.N., Terekhov V.I., Khairulin R.A. Determination of moisture diffusivity in porous materials using gamma-method // Int. J. Heat Mass Transfer. 2008. Vol. 51, No. 17. P. 4161–4167.
18. Modern Drying Technology. V. 2. Experimental Techniques. / Eds. A.S. Mujumdar, E. Tsotsas. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 412 p.
19. Низовцев М.И., Стерлягов А.Н., Терехов В.И. Движение теплового фронта при капиллярной пропитке пористых сред // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2011. № 2 (7). С. 66–70.
20. Gromov Y.Y., Churikov A.A., Divin A.G., Ishchuk I.N., Barkalov S.A. Hardware and software system for thermal control // J. Engng Sci. and Technology Review. 2016. Vol. 9, No. 6. P. 135–141.
21. Селиванова З.М., Хоан Т.А. Повышение точности информационно-измерительных систем неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов // Измерительная техника. 2015. № 9. С. 45–48.
22. Гуров А.В., Соседов Г.А., Родина А.Е., Пономарев С.В. Выбор оптимальных условий измерения теплофизических свойств вещества методом плоского «мгновенного» источника тепла // Измерительная техника. 2012. № 10. С. 47–49.
23. Зуев А.В., Просунцов П.В. Модель структуры волокнистых теплоизоляционных материалов для анализа процессов комбинированного теплопереноса // Инж.-физ. журн. 2014. Т. 87, № 6. С. 1319–1329.
24. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
25. Mishchenko S.V., Belyaev P.S., Gladkikh V.A., Safronova E.N. Effective diffusion coefficient of active solvents in composite polymeric materials // Drying Technology. 1999. Vol. 17, No. 10. P. 2151–2167.

*Статья поступила в редакцию 29 мая 2019 г.,
после доработки — 5 сентября 2019 г.,
принята к публикации 6 ноября 2019 г.*