

Исследование коэффициента диффузии в тонких изделиях из пористых материалов

© В.П. Беляев, С.В. Мищенко, П.С. Беляев

Тамбовский государственный технический университет,
392000 Тамбов, Россия
e-mail: bps800@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 25 марта 2019 г.

Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Рассмотрен новый метод исследования процессов массопереноса в пористых средах, позволяющий проводить оперативный контроль коэффициента диффузии в тонких изделиях без их разрушения и в отсутствие предварительной градуировки применяемого измерителя концентрации диффузанта. Метод обеспечил повышение точности измерения искомой характеристики массопереноса за счет возможности выбора входящих в расчетное выражение измеряемых параметров на участках статической характеристики преобразователя с высокой чувствительностью и помехозащищенностью.

Ключевые слова: диффузия, пористый материал, неразрушающий контроль, оперативность.

DOI: 10.21883/JTF.2019.10.48184.420-18

Введение

Большинство экспериментальных данных по коэффициентам диффузии в настоящее время определяется на установках значительной сложности и низкой производительности, не позволяющих проводить оперативную оценку качества готовых изделий. Для проведения исследований необходимо использование образцов определенной формы и размеров, получаемых путем разрушения готовых изделий или их изготовления по рецептуре и технологиям, соответствующим реальному производству. В процессе исследований часто необходимо осуществлять разрушение самого исследуемого образца для измерения пространственных распределений диффундирующих веществ (диффузантов) [1,2], а применяемая в качестве альтернативы специальная аппаратура для измерения полей концентрации нуждается в индивидуальной градуировке по каждой системе пористый материал — диффузант, что связано со значительными затратами времени и средств. Современные приборы для измерения коэффициента диффузии, основанные на контроле пространственных распределений диффундирующих веществ в исследуемых образцах, имеют высокую стоимость [3–7]. Они также нуждаются в подготовке специальных образцов для исследований, характеризуются значительными массогабаритными параметрами аппаратуры, которая нуждается в индивидуальной градуировке. Реализуемые в них измерительные процедуры характеризуются значительной продолжительностью вследствие специфики организуемых процессов массопереноса. Перспективными в плане повышения производительности измерений являются импульсные методы, получившие широкое распространение в приборах для измерения теплофизических характеристик: теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости

твердых материалов [8–10]. Однако использование их идеологии при определении характеристик массопереноса затрудняется существенной сложностью измерений локальных концентраций распределенных в твердой фазе веществ по сравнению с измерением локальных температур [11,12]. В связи с этим в применяемых импульсных методах измерения коэффициента диффузии для измерения локальных концентраций диффузантов используется разрезание исследуемых образцов на составляющие части [1,13].

Известны технические решения, позволяющие проводить неразрушающий контроль коэффициента диффузии влаги в тонколистовых пористых материалах [14, 15]. Однако применяемые методы предусматривают предварительную градуировку применяемых преобразователей локальной концентрации диффузанта по каждому исследуемому пористому материалу [14,15]. Это не решает проблему существенного повышения производительности контроля, так как изменение пористой структуры одного и того же материала в ходе технологического процесса его производства или эксплуатации ведет к изменению статической характеристики преобразователя. Кроме того, данные методы отличаются низкой точностью, что связано с допущением о линейности статических характеристик применяемых преобразователей локальной концентрации влаги, которые в действительности являются существенно нелинейными [11,12].

В настоящей работе представлены результаты исследований коэффициента диффузии без предварительной градуировки применяемого преобразователя концентрации диффузанта в условиях неразрушающего контроля тонколистовых пористых изделий, что позволяет существенно повысить оперативность исследований.

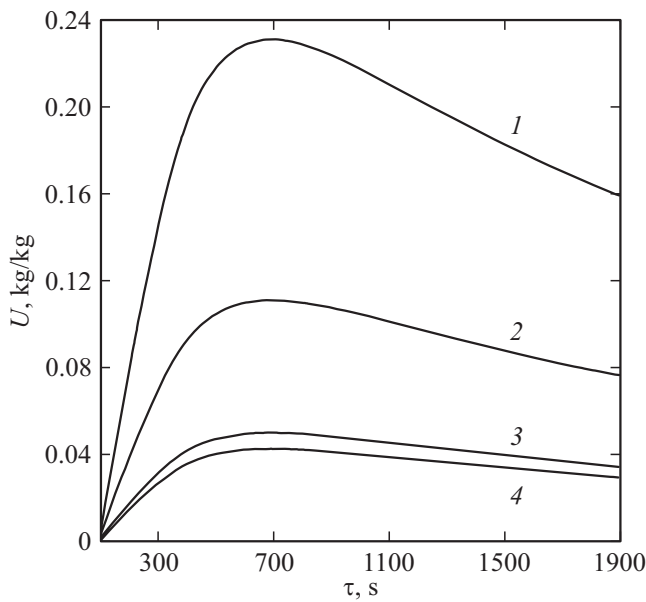


Рис. 1. Изменение концентрации этанола в фильтровальной бумаге при различных значениях дозы импульса растворителя (kg): 1 — $2.8 \cdot 10^{-6}$, 2 — $2.25 \cdot 10^{-6}$, 3 — $0.6 \cdot 10^{-6}$, 4 — $0.5 \cdot 10^{-6}$.

Методика измерений

Исследуемое изделие из листового пористого материала толщиной h с равномерным начальным распределением растворителя помещали на плоскую подложку из непроницаемого для растворителя материала (фторопласта). К поверхности изделия плоской поверхностью в форме круга прижимался зонд, имеющий по центру отверстие для временного размещения с импульсного точечного источника дозы растворителя. На concentрической окружности радиуса $r_0 \geq 10h$ относительно отверстия для нанесения импульсного воздействия располагались электроды гальванического преобразователя в виде подпружиненных отрезков стальной проволоки диаметром 0.2 mm с нанесенным гальваническим способом покрытием цинком и медью [11,12]. После подачи импульса источник растворителя удалялся из зонда, отверстие для размещения источника растворителя герметизировалось заглушкой, а сам зонд обеспечивал гидроизоляцию поверхности образца в зоне действия источника и прилегающей к ней области контроля распространения растворителя. При проведении исследований длительность нанесения импульсного воздействия была более чем на порядок меньше времени достижения используемого в методе интервала реакции на него объекта. Диаметр зонда выполняли размером не менее $20 r_0$. Размеры плоскости подлежащего контролю изделия были достаточными для размещения измерительного зонда.

При описанной постановке эксперимента и определяющих размерах контролируемого изделия и измерительного устройства массоперенос в тонколистовом

материале аналогичен распространению диффузанта в неограниченной среде при нанесении импульсного воздействия от линейного источника массы. При этом изменение концентрации растворителя на расстоянии r_0 от источника описывается уравнением [16]:

$$U(r_0, \tau) = Q / [4\pi D \rho_0 \tau \exp(r_0^2 / 4D\tau)]. \quad (1)$$

При толщине листового материала $h < 10r_0$ коэффициент диффузии растворителя связан соотношением [16]:

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

где τ_{\max} — момент времени, соответствующий максимуму на кривой $U(r_0, \tau)$ изменения концентрации растворителя на расстоянии r_0 от точечного источника.

На рис. 1 представлены кривые изменения концентрации этанола в фильтровальной бумаге толщиной 0.2 mm плотностью 400 kg/m^3 для $r_0 = 4 \text{ mm}$ при различных значениях дозы импульса растворителя. С увеличением вносимой дозы растворителя увеличивается достигаемое в r_0 значение максимума концентрации от кривой 4 к кривой 1. Кривые имеют восходящую ветвь от начала импульсного воздействия до момента τ_{\max} и нисходящую ветвь, наблюдаемую после наступления момента τ_{\max} . При этом одинаковые значения концентрации U^* , достигаемые в моменты времени τ_1 и τ_2 соответственно на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения концентрации во времени, могут быть определены из выражения (1) с учетом (2)

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

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

Деление (3) на (4) приводит к следующему выражению:

$$\exp(\tau_{\max} / \tau_2 - \tau_{\max} / \tau_1) = \tau_1 / \tau_2. \quad (5)$$

Из (5) получено

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

Из (6) с учетом (2) получено расчетное выражение для определения искомого коэффициента диффузии

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

Полученное выражение использовали для определения коэффициента диффузии в отсутствие реальной статической характеристики применяемого преобразователя. Статическая характеристика гальванического преобразователя (ГП) имеет монотонный характер, поэтому одинаковые значения концентрации диффузанта и соответствующие им ЭДС преобразователя достигаются в одни и те же моменты времени. Статическая характеристика ГП характеризуется существенной нелинейностью, низкой чувствительностью к изменению концентрации при переходе растворителя из зоны связанного состояния с твердой фазой к свободному состоянию,

Коэффициент диффузии этанола в фильтровальной бумаге

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
τ_1, s	383.2	448.3	481.2	493.3	366.8	501.0	379.3	392.0	477.6	400.6
τ_2, s	1012.0	1183.9	1270.7	1302.5	968.5	1322.9	1001.5	1035.2	1261.2	1057.9
$D_i \cdot 10^9, m^2/s$	6.68	5.71	5.32	5.19	6.98	5.11	6.75	6.53	5.36	6.39
$\Delta D_i \cdot 10^9, m^2/s$	0.58	-0.39	-0.78	-0.91	0.88	-0.99	0.65	0.43	-0.74	0.29

Продолжение таблицы

№ опыта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
τ_1, s	368.3	491.4	410.3	375.4	361.6	458.0	497.1	479.4	385.5	367.8
τ_2, s	972.7	1297.5	1083.3	991.2	954.8	1209.3	1312.6	1265.9	1018.1	971.3
$D_i \cdot 10^9, m^2/s$	6.95	5.21	6.24	6.82	7.08	5.59	5.15	5.34	6.64	6.96
$\Delta D_i \cdot 10^9, m^2/s$	0.85	-0.89	0.14	0.72	0.98	-0.51	-0.95	-0.76	0.54	0.86

Примечание: в таблице использованы следующие обозначения: \bar{D} , D_i , $\Delta D_i = (D_i - \bar{D})$ — соответственно математическое ожидание случайной величины и значения коэффициента диффузии и абсолютной погрешности его измерения в i -ом опыте ($i = 1, 2, \dots, 20$).

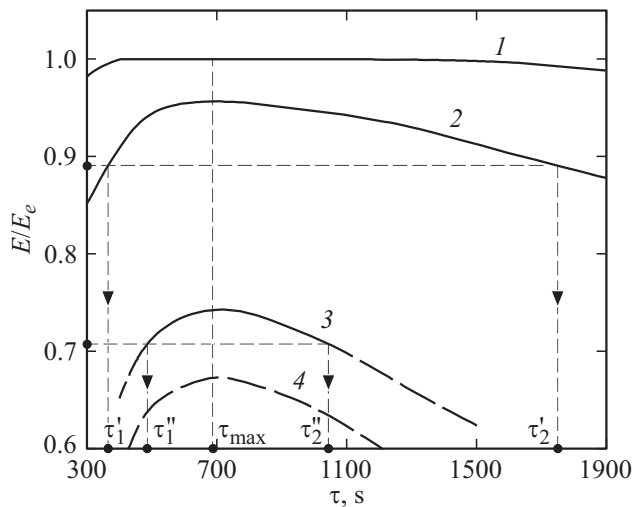


Рис. 2. Изменение ЭДС преобразователя при тех же значениях дозы импульса растворителя.

снижением помехозащищенности в области низких концентраций растворителя, соответствующим сильно связанному с твердой фазой состоянию растворителя и высокому внутреннему сопротивлению материала [11]. Но применяемая методика проведения эксперимента позволяет выбрать два произвольных одинаковых значения ЭДС преобразователя на восходящей и нисходящих ветвях кривой изменения ЭДС, соответствующих среднему участку статической характеристики ГП со стабильным помехозащищенным сигналом измеряемой ЭДС [11].

На рис. 2 представлены кривые изменения ЭДС преобразователя, соответствующие кривым изменения

концентрации на рис. 1. Здесь выходная характеристика преобразователя представлена в относительных единицах по отношению к E_e , где E_e — сигнал преобразователя, соответствующий переходу растворителя из области связанного с твердой фазой исследуемого материала в область свободного состояния (максимально возможная ЭДС преобразователя при температуре контроля). Из рис. 2 видно, что значительная часть кривой 1 изменения ЭДС в окрестности максимума концентрации (рис. 1) находится в области плато насыщения статической характеристики преобразователя с низкой чувствительностью к изменению концентрации или вообще за ее пределами, где чувствительность преобразователя вообще отсутствует. Кривая 4 на рис. 2 находится в области нестабильной работы преобразователя, что приводит к значительным погрешностям определения коэффициента диффузии. Кривые 2, 3 на рис. 2 могут быть использованы для нахождения значений моментов времени τ_1 и τ_2 с целью расчета искомого коэффициента диффузии, согласно (7), при выбранных равных значениях ЭДС преобразователя на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения: τ_1' и τ_2' (кривая 2) или τ_1'' и τ_2'' (кривая 3). Таким образом, исследователь имеет возможность выбирать произвольные равные значения ЭДС преобразователя из всего рационального диапазона статической характеристики ГП [11,12] в местах с высокой чувствительностью измеряемой величины к изменению времени. Это позволяет существенно снизить погрешность определения моментов времени, входящих в расчетное выражение (7), по сравнению с погрешностью определения момента достижения максимального значения ЭДС, входящего в расчетную формулу, при-

меняемую в [16]. Опыт использования гальванического преобразователя для контроля локальных значений концентрации распределенных в твердой фазе растворяемых показывает, что наилучшая чувствительность выходной характеристики ГП к изменению концентрации и стабильность его работы наблюдается в диапазоне изменения относительного значения ЭДС $E/E_e = 0.7-0.9$. Поэтому выбор равных значений ЭДС для определения входящих в расчетную формулу значений моментов времени τ_1 и τ_2 целесообразно проводить из этого диапазона.

Результаты экспериментов

В таблице в качестве примера представлены результаты 20-кратных измерений коэффициента диффузии этанола в фильтровальной бумаге толщиной 0.2 mm, плотностью в сухом состоянии 400 kg/m^3 . Расстояние от источника дозы растворителя до расположения электродов гальванического преобразователя — 4 mm. Доза импульса этанола составляла $\sim 9 \cdot 10^{-7} \text{ kg}$. Моменты времени τ_1 и τ_2 определяли при относительном значении ЭДС $\sim 0.8E_e$.

В настоящее время нет возможности оценить систематическую составляющую погрешности в связи с отсутствием эталонных материалов для рассматриваемого класса систем пористый материал — растворитель, поэтому проанализирована случайная составляющая. Погрешность результата измерений определяли классическим методом как половину доверительного интервала [16]:

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

где $S_n = \sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / (n - 1)}$ — средняя квадратическая погрешность отдельного измерения; $t_{\alpha,n}$ — коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $\alpha = 0.95$ и числе опытов n .

В результате получены следующие значения коэффициента диффузии и погрешности его измерения: $\bar{D} = 6.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $\delta D_{\Sigma} \approx 6\%$. Длительность эксперимента не превышала 23 min.

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применяемая методика позволяет сравнительно быстро измерить коэффициент диффузии в тонколистовых изделиях из пористых материалов без проведения предварительной градуировки применяемого преобразователя по каждой новой системе пористый материал — растворитель. При этом исключается необходимость разрушения изделий для изготовления специальных образцов для исследований. Погрешность результата определения коэффициента диффузии предлагаемым методом при

прочих равных условиях ниже по сравнению с результатами, получаемыми при использовании метода, основанного на фиксировании момента достижения максимума концентрации при импульсном воздействии [16]. Предлагаемый метод определения коэффициента диффузии обладает патентной чистотой, на него подана заявка на предполагаемое изобретение.

Заключение

Предлагаемый метод неразрушающего контроля по сравнению с известными методами обладает гибкостью в выборе измеряемых параметров из диапазона с максимальной чувствительностью и помехозащищенностью применяемого гальванического преобразователя, что позволяет обеспечить более высокую точность определения коэффициента диффузии при соблюдении возможности не проводить длительную и затратную процедуру предварительной градуировки применяемого измерителя концентрации диффузанта.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *García-Gutiérrez M.J.L.C., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J.* // J. Iberian Geology. 2006. Vol. 32. N 1. P. 37–53.
- [2] *Shackelford C.D., Daniel D.E.* // J. Geotechn. Engineer. 1991. P. 467–484.
- [3] *Janz M.* Methods of measuring the moisture diffusivity at high moisture levels. Lund: Division of Building Materials, 1997. 73 p.
- [4] *Pel L., Kopinga K., Brocken H.* // Heron-journal. 1996. Vol. 41. N 2. P. 95–105.
- [5] *Nizovtsev M.I., Stankus S.V., Sterlyagov A.N., Terekhov V.I., Khairulin R.A.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2008. Vol. 51. N 17. P. 4161–4167. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.01.013>
- [6] *Roels S., Carmeliet J.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. Vol. 49. N 25. P. 4762–4772. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.06.035>.
- [7] *Конюгов И.В., Сагдеев П.З.* // Усп. хим. 2002. Т. 71. № 10. С. 899–949. [*Коптыуг И.В., Сагдеев Р.З.* // Russian Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 10. P. 789–835. DOI: 10.1070/RC2002v071n10ABEH000743]
- [8] *Gromov Y.Y., Churikov A.A., Divin A.G., Ishchuk I.N., Barkalov S.A.* // J. Engineer. Sci. Technol. Rev. 2016. Vol. 9. N 6. P. 135–141.
- [9] *Селиванова З.М., Хоан Т.А.* // Изм. техника. 2015. № 9. С. 45–48. [*Selivanova Z.M., Khoan T.A.* // Measurement Techniq. 2015. Vol. 58. N 9. P. 1010–1015. <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1220-5>]
- [10] *Гуров А.В., Соседов Г.А., Родина А.Е., Пономарев С.В.* // Изм. техника. 2012. № 10. С. 47–49. [*Gurov A.V., Sosedov G.A., Rodina A.E., Ponomarev S.V.* // Measurement Techniq. 2013. Vol. 55. N 10. P. 1187–1192.]

- [11] *Мищенко С.В., Беляев П.С., Фролов А.П.* // Метрология. 1988. № 8. С. 55–61.
- [12] *Mishchenko S.V., Belyaev P.S., Gladkikh V.A., Safronova E.N.* // Drying Technol. 1999. Vol. 17. N 10. P. 2151–2167.
- [13] *Мищенко С.В., Пономарев С.В., Толстых С.Г., Толстых С.С.* // Вест. Тамбовского гос. техн. ун-та. 2003. Т. 9. № 2. С. 150–165.
- [14] *Мочалин С.Н., Исаева И.Н., Пономарев С.В.* // Вест. Тамбовского гос. техн. ун-та. 2010. Т. 16. № 3. С. 533–545.
- [15] *Мочалин С.Н.* // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2010. № 7–9 (30). С. 329–337.
- [16] *Беляев В.П., Беляев М.П., Мищенко С.В., Беляев П.С.* // Изм. техника. 2013. № 10. С. 65–69. [*Belyaev V.P., Belyaev M.P., Mishchenko S.V., Belyaev P.S.* // Measurement Techniq. 2014. Vol. 56. N 10. P. 1190–1196. DOI: 10.1007/s11018-014-0353-z]