

ОШКИНА Л. М., САРАЙКИН А. С.

ЯВЛЕНИЯ МАССОПЕРЕНОСА В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Аннотация. Рассмотрены явления массопереноса в капиллярно-пористых материалах в случае одновременного протекания диффузионного и фазового процессов. Представлены выражения для определения эффективного коэффициента диффузии, ширины диффузионной области, а также зоны коррозионных повреждений цементного камня.

Ключевые слова: диффузионный процесс, фазовый процесс, массоперенос, капиллярно-пористый материал, концентрация, градиент, агрессивная среда, химическое реагирование, поток жидкости, коэффициент диффузии, пористость, уравнение Фика, коэффициент Пуассона, композиционный материал, строительная конструкция.

OSHKINA L. M., SARAIKIN A. S.

MASS TRANSFER IN CAPILLARY-POROUS MATERIALS

Annotation. The article considers mass transfer in capillary-porous materials in case of simultaneous occurrence of diffusion and phase process. The authors present a number of equations for determining the effective diffusion coefficient, the width of the diffusion field as well as the areas of the cement stone corrosion.

Keywords: diffusion, phase process, mass transfer, capillary-porous material, concentration, gradient, aggressive environment, chemical reaction, fluid flow, diffusion coefficient, porosity, Fick's equation, Poisson's ratio, composite material, building construction.

В процессе проектирования конструкций и изделий из композиционных материалов важно знать, как протекают процессы деградации, проявляющиеся в изменении жесткости и несущей способности конструкций. При описании диффузионных процессов возможны два подхода: молекулярно-кинетический и феноменологический. Молекулярно-кинетический базируется на изучении элементарных процессов, лежащих в основе диффузии.

Феноменологическая теория диффузионных процессов описывает перенос множества частиц вещества, не выясняя сущности элементарных процессов, лежащих в основе диффузионных явлений. Согласно [1; 2; 3] поток вещества I , диффундирующего в направлении x , прямо пропорционален градиенту концентрации, что описывается первым уравнением Фика

$$I = -D \text{grad} c = -D(\partial c / \partial x). \quad (1)$$

Процесс выравнивания разности концентраций и, соответственно, разности химических потенциалов в композите происходит за счет диффузионного и фазового

переноса агрессивной среды и ее химического взаимодействия с реакционноспособными компонентами.

Химическое реагирование среды и композита происходит по местам реакционноспособных групп связующих и наполнителей. Скорость распада химических связей под действием агрессивной среды v определяется из уравнения:

$$v = (\partial c)/(\partial t) = -k_0 (c_c)^n (c_n)^m, \quad (2)$$

где c_c – концентрация среды; c_n – концентрация реагента в композите; n, m – порядок реакции; k_0 – константа скорости реакции [1].

Концентрацию среды можно теоретически определить из уравнения Фика с учетом ее расхода на химическую реакцию:

$$(\partial c)/(\partial t) = D ((\partial^2 c)/(\partial x^2)) - v. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются основными для определения скорости химической деструкции и кинетических параметров деградации композита под воздействием агрессивной среды. При длительном действии агрессивной жидкости возможна реализация как диффузионного, так и фазового переноса.

Перенос жидкости в композитах с капиллярно-пористой структурой подчиняется закону Дарси [2]:

$$v_\phi = -D_\phi \text{grad} P \quad (4)$$

и может обуславливаться как гидростатическим, так и капиллярным давлением.

Тогда поток жидкости, переносимой в направлении оси X , можно определить как сумму потоков

$$I_m = -D (\partial c/\partial x) + v_{\phi x} c. \quad (5)$$

Так как $\partial c/\partial t = -\partial I/\partial x$, то получаем

$$\partial c/\partial t = D (\partial^2 c/\partial x^2) - v_{\phi x} (\partial c/\partial x), \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии; $v_{\phi x}$ – скорость фильтрационного движения, определенного законом Дарси:

$$v_{\phi x} = -k/\eta (\partial P/\partial x). \quad (7)$$

Согласно [2], уравнение (6) приводится к обычному уравнению диффузии путем преобразования

$$x_1 = x - v_{\phi x} t. \quad (8)$$

С учетом (8) уравнение (6) примет вид

$$\partial c/\partial t = D_3 (\partial^2 c/\partial x_1^2), \quad (9)$$

где D_3 – эффективный коэффициент диффузии.

Эффективный коэффициент диффузии очень часто используется в практических целях, так как сложные явления, происходящие при совместном действии химических и диффузионных процессов, не позволяют определять истинные параметры деградации.

Ширина диффузионной области, согласно [1], определяется по формуле:

$$a = k(\xi)\sqrt{Dt}, \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии; t – время воздействия агрессивной среды; $k(\xi)$ – коэффициент, определяемый аналитически или графически.

Очевидно, что в случае одновременного протекания диффузионного и фазового переноса, зона коррозионных повреждений цементного камня (зона переднего фронта коррозии) будет определяться как:

$$a = k(\xi)\sqrt{Dt} - v_{\phi x}t. \quad (11)$$

Экспериментальные данные [4; 5], отражающие изменение этой характеристики, хорошо аппроксимируются функцией вида

$$a = -bt + c\sqrt{t}, \quad (12)$$

где t – время воздействия агрессивного раствора; b и c – коэффициенты уравнения, которые определяются методом наименьших квадратов.

На рис. 1 представлен график, отражающий зависимость между экспериментальными и теоретическими значениями ординаты переднего фронта коррозии для образцов цементного камня.

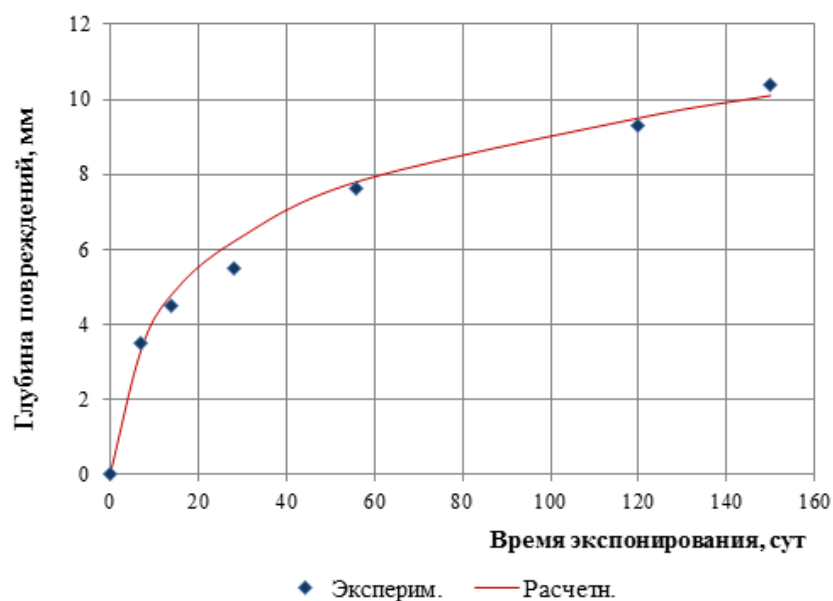


Рис. 1. Перемещение переднего фронта коррозии на образцах цементного камня.

Цементный камень является наиболее уязвимой составляющей тяжелых бетонов при агрессивном воздействии кислых растворов малой концентрации (например, 2%-го раствора серной кислоты). Аналитическая зависимость в данном случае имеет вид:

$$a = -0,00196t + 0,0656\sqrt{t}. \quad (13)$$

Изохроны деградации цементных композитов позволяют определять коэффициент переноса агрессивной среды в материал (рис. 2).

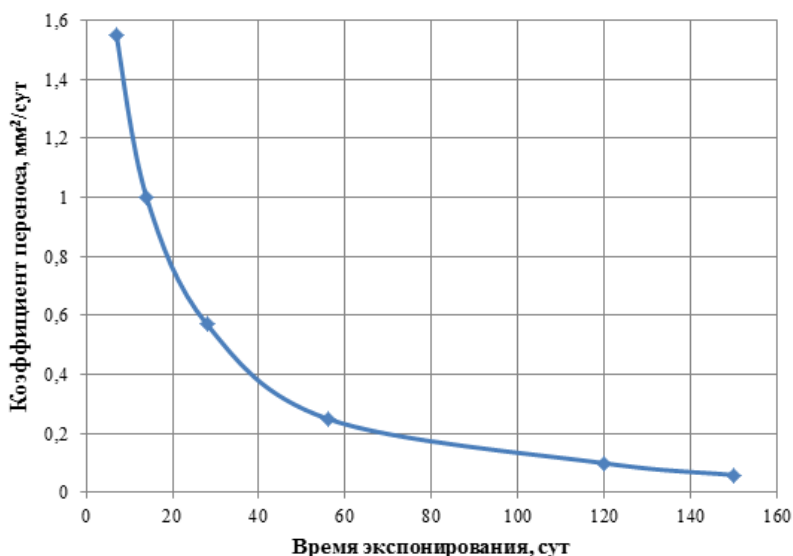


Рис. 2. Коэффициент переноса агрессивной среды для образцов цементного камня.

Знание механизма массопереноса в капиллярно-пористых телах, подвергающихся механическим напряжениям, а также возможность описания этих явлений аналитически необходимы для описания процессов деградации цементных композитов при действии агрессивных сред и прогнозирования поведения и срока службы материала конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
2. Лыков А. В. Тепломассобмен (Справочник). – М.: Энергия, 1971. – 560 с.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
4. Ошкина Л. М. Химическое сопротивление наполненных цементных композитов при совместном действии сжимающих напряжений и жидких агрессивных сред: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 1998. – 16 с.
5. Селяев В. П., Соломатов В. И., Ошкина Л. М. Химическое сопротивление наполненных цементных композитов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 152 с.