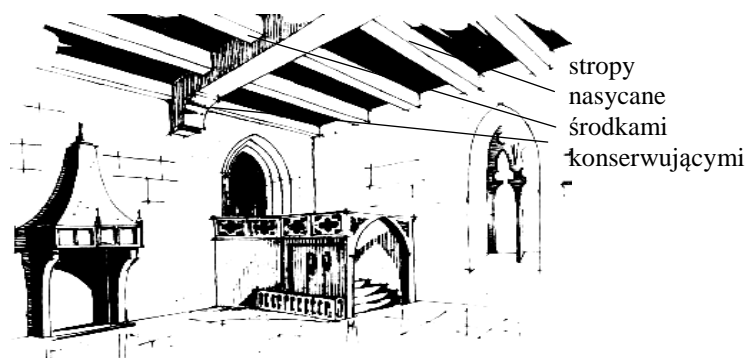


Rozdział VIII KINETYKA NASYCANIA POWIERZCHNI

1. Wstęp

W trakcie wykonywania zewnętrznych ochronnych warstw tynku, jak i konserwacji istniejących detali budowli zabytkowych zachodzi często konieczność oceny stopnia penetracji zastosowanego środka konserwującego. Zabieg ten powinien zabezpieczyć trwałość oraz normalne warunki eksploatacji zabytku. Penetrująca przez sieć kapilar ciecz po związaniu z podłożem powinna wzmocnić wewnętrzną strukturę materiału np. zabytkowego drewna, kamienia, tynku (por. rys. 1 i 4). Znajomość kinetyki nasycania pozwala przewidywać efekty procesu konserwatorskiego. Istotny jest tu dobór rozpuszczalników, tak aby penetracja nastąpiła do głębokich warstw materiału. Inny cel posiada nasycenie powierzchni malowideł roztworem, który po związaniu zhydrofobizuje powierzchnię. W tym przypadku proces hydrofobizacji musi dodatkowo zapewnić normalne warunki wymiany między warstwami powierzchniowymi a objętościowymi.



Rys. 1. Wnętrze zamkowe z drewnianym stropem belkowym

Przytoczone procesy wymagają analitycznego ujęcia co też jest tematem opracowania.

2. Proces nasycania powierzchniowego

Nanoszenie na porowatą powierzchnię zniszczonego materiału środka konserwującego prowadzi najpierw do zwilżenia tej powierzchni, dalej do

rozpłynięcia się cieczy na niej a w końcu do nasycenia porów. Zwilżenie powierzchni jest pierwszym z warunków, które muszą być spełnione, aby mogło dojść do nasycenia materiału pod wpływem sił kapilarnych.

Problem jest dosyć złożony z uwagi na rozkład porów, ich niejednorodność a także własności kapilar. Najprostszym modelem teoretycznym jest w tym przypadku układ równoległych kapilar przelotowych o ustalonej średnicy r . W kapilarze zaś pod wpływem różnicy ciśnień będzie się odbywał lepki przepływ środka nasycającego warstwy przypowierzchniowe.

Wyjściowym punktem rozważań będzie przepływ lepkiej cieczy w kapilarze o promieniu r opisany równaniem Poiseuille'a (por. [1,2])

$$V = \pi r^4 \Delta p t (8\eta h)^{-1} \quad (1)$$

gdzie V - objętość cieczy, która przepłynęła przez kapilary w czasie t , η - dynamiczny współczynnik lepkości, h - zasięg penetracji, Δp - różnica ciśnień.

W jednostce czasu i powierzchni przepływie strumień cieczy

$$\frac{V}{\pi r^2 t} = r^2 \Delta p (8\eta h)^{-1} \rightarrow \frac{h}{t} = r^2 \Delta p (8\eta h)^{-1} \quad (2)$$

W przejściu granicznym średni przepływ przejdzie w pochodną

$$\frac{dh}{dt} = r^2 \Delta p (8\eta h)^{-1} \quad (3)$$

W równaniu tym należy sprecyzować przyrost ciśnienia Δp między obu końcami kapilary. Jeżeli przyjmiemy upraszczająco, iż jedyną przyczyną tej różnicy będą siły kapilarne (ciśnienie kapilarne), czyli

$$\Delta p = 2\sigma \cos \Theta / r \quad (4)$$

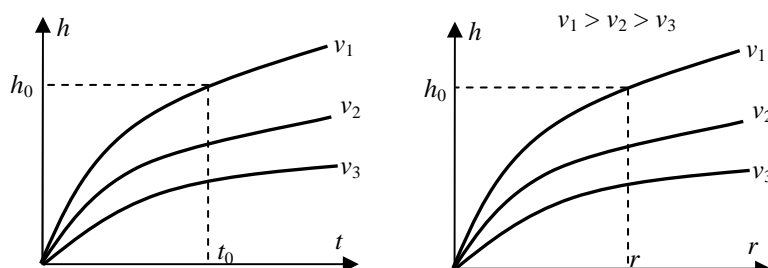
to uzyskamy poszukiwane równanie zasięgu nasycania

$$\frac{dh}{dt} = 2\sigma \cos \Theta r (8\eta h)^{-1} \quad h(0) = 0 \quad (5)$$

Całka tego równania ma formę

$$h^2 = \sigma \cos \Theta r t (2\eta)^{-1} \quad \text{lub} \quad \left(\frac{h}{r}\right)^2 = \sigma \cos \Theta t (2\eta r)^{-1} \frac{t_0}{r_0} \quad (6)$$

Prowadzi do określenia zależności głębokości wnikania cieczy w sieci kapilar w zależności od czasu t , promienia r i prędkości wnikania $v = \sigma \cos \Theta / 2\eta$

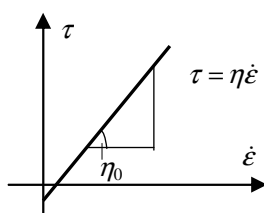


Rys. 2. Zasięg nasycania materiału

Z podanych rozwiązań wynika, iż w pierwszym okresie następuje najintensywniejsze nasycanie materiału porowatego, a następnie proces ten zaczyna maleć, ale nigdy się nie ustala. Warto jednak dodać, iż lepkość wnikającej cieczy nie jest wielkością stałą, ale w miarę wnikania cieczy w sieć kapilar będzie rosła. W krańcowym przypadku po związaniu ze ściankami będzie nieskończenie duża.

3. Wiązanie cieczy w sieci kapilar

Podane poprzednio rozważania dotyczyły idealnego przypadku, kiedy to przepływająca kapilarami ciecz posiada stałą lepkość dynamiczną η_0 . Tymczasem w wyniku oddziaływania z otoczeniem i ściankami kapilar dochodzi do zmiany lepkości, tak, iż po pewnym czasie krytycznym ustanie przepływ.



Rys. 3. Zależność naprężenia tnącego od prędkości przepływu cieczy

Proces ten w najprostszym przypadku opisują zależności

$$\eta(t) = \frac{\eta_0}{1-\omega} \quad 0 < \omega < 1 \quad (7)$$

gdzie parametr strukturalny ω spełnia równanie ewolucji

$$\frac{d\omega}{dt} = f(T, r, p, \dots) \quad , \quad \omega(0_+) = 0 \quad 0 < \omega(t) < 1 \quad (8)$$

W najprostszym ujęciu, kiedy znamy dla danej temperatury, średnicę kapilar i czas wiązania t_k migrującej cieczy z ścianką kapilary to można przyjąć

potęgową postać funkcji $\omega(t) = A(T, r) \left(\frac{t}{t_k} \right)^n$, gdzie $A(T, r)$, t_k i n należy

wyznaczyć z eksperymentu.

Wyznaczenie zmian parametru strukturalnego $\omega(t)$ jest odrębnym zadaniem, ponieważ jest to wielkość materiałowa uzależniona głównie od własności powierzchniowych ścianek kapilary i temperatury. Parametr ten opisuje bowiem przemiany fazowe zachodzące w kontakcie powierzchni kapilary z medium nasączającym.

Podstawiając zmienną wartość współczynnika lepkości η określoną równaniem (7) do równania (5) otrzymamy

$$\frac{dh}{dt} = \sigma \cos \Theta r (4\eta_0 h)^{-1} (1 - \omega(t)) \quad , \quad h(0_+) = 0 \quad (9)$$

stąd

$$h dh = \sigma \cos \Theta r (4\eta_0)^{-1} (1 - \omega(t)) dt \quad (10)$$

lub w formie bezwymiarowej

$$\left(\frac{h}{r} \right)^2 = \sigma \cos \Theta (2r\eta_0 t_k)^{-1} \left(t - \int_0^t \omega(\tau) d\tau \right) \frac{1}{t_k} \quad (11)$$

Otrzymana zależność pozwala na łączne analizowanie procesu nasycania kapilar przez penetrujący przepływ lepkiej cieczy oraz procesu wiązania przepływającej cieczy z ściankami kapilar. Procesy te działają przeciwnie, tak, iż w chwili krytycznej następuje stan równowagowy z zaniknięciem przepływu. Czas ten też limituje głębokość wnikania cieczy nasączającej w materiał.

Natomiast oszacowanie z nadmiarem (z góry) grubości wnikania cieczy otrzymamy podstawiając czas krytyczny t_k do równania (6).

4. Przepuszczalność powłok konserwujących z polimerów

Dotychczas omawialiśmy proces wnikania środka konserwującego poprzez kapilary do przypowierzchniowych warstw zabytku. Podobny proces występuje przy penetracji zabezpieczających powierzchnie zabytków powłok polimerowych przez czynniki zewnętrzne, takie jak woda, gazy, rozpuszczone sole. Wymagamy przy tym aby powłoki (błony) polimerowe były jak najmniej przepuszczalne dla wymienionych czynników.



Rys. 4. Sękowa - kościółek ze sobotami

Przenikanie gazów i cieczy przez ciągłe powłoki odbywa się na zasadzie dyfuzji i składa się z trzech kolejnych zachodzących etapów:

- rozpuszczania się medium w warstwie granicznej,
- dyfuzji przez błonę,
- wydzielania się medium w warstwach przypowierzchniowych zabytku.

Proces jest opisany przez przepływ dyfuzyjny wywołany gradientem ciśnienia p

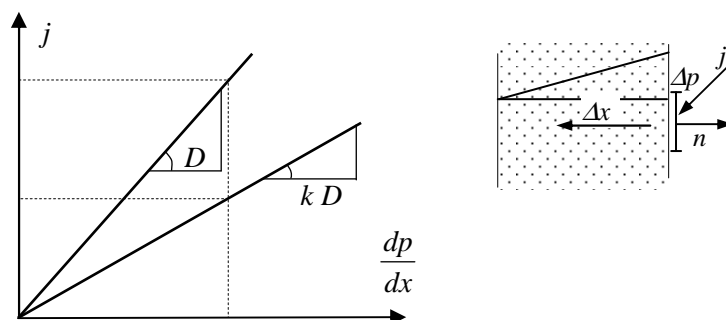
$$j_1 = -D \frac{\partial p}{\partial x_1} \quad (12)$$

gdzie j , c , D są kolejno strumieniem wnikającego do powłoki medium, jego stężeniem i współczynnikiem dyfuzji. Z uwagi na wieloetapowość procesu współczynnik $D = D_0 k$ jest równy iloczynowi procesu dyfuzji i współczynnika rozpuszczalności.

W najczęstszym przypadku, kiedy przez ochronne powłoki polimerowe próbuje przeniknąć wilgoć współczynniki D , D_0 i k wynoszą

| | $D \cdot 10^{15}$ [kg m/N s] | $D_0 \cdot 10^{12}$ [m ² /s] | $k \cdot 10^3$ [kg/N m] |
|--------------------------|---------------------------------|--|----------------------------|
| 1. polietylen | 0,60 | 0,64 | 0,94 |
| 2. polimetakrylan metylu | 7,45 | 7,78 | 0,96 |
| 3. poliuretany | 1,15 | 0,23 | 5,00 |
| 4. żywice epoksydowe | 0,58 | 1,69 | 0,34 |

Podane wyniki pozwalają na ocenę własności ochronnych powłoki polimerowej zastosowanej do ochrony powierzchni zabytku przed destrukcją wilgoci.



Rys. 5. Zależność strumienia wilgoci wnikażącej do powłok od $\frac{dp}{dx}$

5. Uwagi końcowe

W zabiegach konserwatorskich często występuje sytuacja, kiedy wymagamy pełnej penetracji renomowanego elementu. W tym przypadku grubość penetracji jest określona, natomiast do wyznaczenia pozostaje współczynnik lepkości rozpuszczalnika, który limituje zasięg penetracji. Wyznaczenie tych parametrów należy dokonać na podstawie zadania odwrotnego do równań (9) w powiązaniu z eksperymentem.

Drugim, odmiennym przypadkiem jest wnikanie cieczy konserwującej w cienką powłokę farby. W tym zadaniu istotne jest wzmocnienie samej powłoki oraz związanie jej z podłożem. Problemy technologiczne w obu przypadkach są odmiennie, ale model procesu pozostaje bez zmian.

Literatura

- [1] AKSIELRUD G.A., KYSIAŃSKI M.: Ekstrakcja w układzie ciało stałe - ciecz, WNT Warszawa 1978
- [2] POHORECKI R., WROŃSKI S.: Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej, WNT Warszawa 1988