

УДК 533.15

© 1994г. А. П. КУРЯЧИЙ, В. А. ПЕТРОЧЕНКОВ

ОЦЕНКИ ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ НА ЗАЩИТНОМ ПОКРЫТИИ ОКИСЛЯЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА УГЛЕРОД-УГЛЕРОД

Обращено внимание на эффект повышения давления в порах композиционного материала углерод-углерод, окисляющегося в воздухе при высоких температурах. Получены оценки относительного перепада давления между границей раздела защитное покрытие — основа материала и внешней средой в двух предельных случаях: для гидродинамического и свободномолекулярного режимов течения в порах. Исследовано влияние толщины покрытия, давления окружающей среды и температуры материала на относительный перепад давления на покрытии.

Композиционный материал углерод-углерод используется в качестве конструкционного в современных изделиях авиационно-космической техники, обеспечивая их эксплуатацию при высоких температурах в окислительной среде [1]. Для защиты поверхности материала от окисления используют термостойкие противоокислительные покрытия. Сам материал имеет пористую структуру, причем покрытие блокирует доступ кислорода лишь в часть пор (согласно [2], открытыми остается от 40 до 70% пор в зависимости от числа слоев материала). Кислород воздуха, диффундирующий через покрытие в открытые поры, вступает в реакцию с основой материала, а продукты окисления поступают в окружающую среду. Унос основы материала вследствие окисления приводит к снижению его прочности.

В экспериментальных исследованиях при нагреве композиционного материала с защитным покрытием до высоких температур иногда наблюдается отслаивание последнего. Одной из причин этого явления может быть адгезионная потеря устойчивости покрытия, обусловленная различием коэффициентов термического расширения покрытия и основы [3].

Вместе с тем, как будет показано ниже, окисление основы материала сопровождается повышением давления газовой смеси p_0 на границе раздела покрытие — основа по сравнению с внешним давлением p_e . Поскольку окисление стенок пор в основе материала ведет к увеличению их радиуса, который наиболее интенсивно возрастает на границе раздела основы с покрытием, а радиус поры в покрытии остается почти неизменным, то перепад давления $\Delta p = p_0 - p_e > 0$ ведет к возникновению возрастающего со временем отламывающего момента на покрытии. Действие этого момента при недостаточной или нарушенной адгезии основы материала с покрытием может привести к отслаиванию последнего.

Причины возникновения перепада давления Δp имеют некоторые различия в случаях свободномолекулярного и гидродинамического режимов течения в порах материала. Длина свободного пробега молекул определяется выражением

$$\lambda = kT (\sqrt{2} \pi \sigma^2 p)^{-1}$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, σ — диаметр молекул, p — давление. При $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-10}$ м и $T > 10^3$ К условие $\lambda \approx 2r_0$, где $r_0 \approx 5 \cdot 10^{-7}$ м — начальный радиус поры в материале [2], сведется к равенству $p \approx 2 \cdot 10^4$ Па.

Таким образом, при $p_e \gg 0,2$ ат имеем гидродинамический режим в порах материала, при $p_e \ll 0,2$ ат — свободномолекулярный.

1. Причина возникновения перепада давления Δp в режиме сплошной среды достаточно очевидна. В этом случае в поре, проходящей через покрытие и имеющей, по предположению, постоянный и не меняющийся со временем радиус r_0 , имеет место течение Пуазейля с расходом

$$Q_c = \rho \pi r_0^2 \langle u \rangle, \quad \langle u \rangle = r_0^2 \Delta p (8\mu\delta)^{-1} \quad (1.1)$$

где $\langle u \rangle$ — средняя по сечению скорость газа, μ — его вязкость, δ — длина поры в покрытии [4].

Расход массы основы материала, т. е. углерода, определяемый выражением (1.1), есть сумма расходов (с учетом знаков) окислителя и продуктов окисления. Поток кислорода, поступающего в пору вследствие диффузии, по модулю превосходит величину Q_c и отличается от нее множителем порядка единицы. Используя здесь и в дальнейшем для обозначения параметров окислителя нижний индекс 1, продуктов реакции (СО или СО₂) индекс 2 и основы индекс с, на основании (1.1) получим оценку диффузионного потока окислителя

$$\pi r_0^2 \rho D_1 \nabla c_1 \sim \pi \rho r_0^4 \Delta p (8\mu\delta)^{-1} \quad (1.2)$$

где D_1 и c_1 — соответственно коэффициент диффузии и массовая концентрация кислорода.

Рассматривая изотермический случай, из (1.2) получим следующую оценку для относительного перепада давления на покрытии:

$$\Delta p^\circ \equiv \frac{\Delta p}{p_e} \sim 8 \frac{\mu D_1 \delta m}{r_0^2 \rho_e k T} \nabla c_1 \quad (1.3)$$

где m — масса молекулы.

Поскольку $\mu/\rho \sim D_1 \sim \lambda \langle v \rangle$, где $\langle v \rangle \sim (2kT/m)^{1/2}$ — средняя скорость молекул, а $\nabla c_1 \leq \delta^{-1}$, то на основании (1.3) имеем

$$\Delta p^\circ \sim (\lambda r_0^{-1})^2 = \text{Kn}^2$$

где Kn — число Кнудсена.

Таким образом, при гидродинамическом режиме течения в порах материала относительный перепад давления на защитном покрытии очень незначителен.

2. Для получения оценки Δp° в случае свободномолекулярного режима течения в поре рассмотрим уравнение сохранения массы кислорода в поре основы материала, проинтегрированное по ее сечению и представляющее собой условие баланса между молекулами кислорода, диффундирующими через рассматриваемое сечение, и молекулами, вступающими в реакцию с углеродом стенок поры [5]. В случае переменного радиуса поры это уравнение в пренебрежении нестационарным членом имеет вид

$$\frac{d}{dx} \left(r^2 D_1 \frac{dn_1}{dx} \right) = 2rKn_1^{1/2} \quad (2.1)$$

где x — координата, отсчитываемая вдоль поры от границы раздела покрытие — основа, n_1 — плотность молекул кислорода, K — константа скорости реакции окисления углерода, имеющая размерность $\text{м}^{-1/2} \text{с}^{-1}$. При записи (2.1) полагается, что порядок реакции равен $1/2$ [5].

Для коэффициента свободномолекулярной диффузии используем приближенную формулу Кнудсена

$$D_i = \frac{2}{3} r V_i, \quad V_i = \left(\frac{8kT}{\pi m_i} \right)^{1/2}, \quad i = 1, 2 \quad (2.2)$$

Далее рассмотрим изотермический случай при достаточно высокой температуре

и значительной толщине материала, когда весь кислород, диффундирующий через покрытие, вступает в реакцию с материалом основы. В этом случае граничные условия для уравнения (2.1) имеют вид

$$x = 0: n_1 = n_{10}; \quad x = x_0: \quad dn_1/dx = n_1 = 0 \quad (2.3)$$

где x_0 — глубина проникновения кислорода в пору.

В случае постоянного радиуса $r = r_0$ уравнение (2.1) с граничными условиями (2.3) с учетом выражений (2.2) может быть проинтегрировано [5]

$$\frac{dn_1}{dx} = -\frac{2}{r_0} \left(\frac{K}{V_1} \right)^{1/2} n_1^{3/4}, \quad n_1(x) = \left[n_{10}^{1/4} - \frac{1}{2r_0} \left(\frac{K}{V_1} \right)^{1/2} x \right]^4 \quad (2.4)$$

Из второго выражения (2.4) определяется глубина проникновения кислорода

$$x_0 = 2r_0 \left(\frac{V_1}{K} \right)^{1/2} n_{10}^{1/4} \quad (2.5)$$

Очевидно, что в рассматриваемом здесь квазистационарном режиме скорость поступления молекул кислорода в пору основы R_{10} должна быть равна их диффузионному потоку в пору покрытия $R_{1\delta}$, где

$$R_{10} = -\pi r^2 D_1 \frac{dn_1}{dx}(0), \quad R_{1\delta} = -\pi r_0^2 D_1 \frac{n_{10} - n_{1e}}{\delta} \quad (2.6)$$

Здесь n_{1e} — плотность молекул кислорода на входе в пору во внешней среде. Приравняв правые части выражений (2.6), с учетом первого равенства (2.4) получим уравнение для определения плотности молекул кислорода на границе раздела покрытие — основа по заданной величине n_{1e} в случае $r = \text{const}$

$$n_{10} + 2 \frac{\delta}{r_0} \left(\frac{K}{V_1} \right)^{1/2} n_{10}^{3/4} = n_{1e} \quad (2.7)$$

Относительный перепад давления на покрытии с учетом выражения $p_i = nkT$ определяется формулой

$$\Delta p^\circ = (n_{10} - n_{1e} + n_{20} - n_{2e}) n_{ae}^{-1} \quad (2.8)$$

где n_{ae} — плотность молекул воздуха вблизи внешней поверхности покрытия на входе в пору.

В случае достаточно высокой температуры материала, когда конечным продуктом реакции окисления является CO [2], для скорости поступления молекул CO из основы имеем $R_{20} = -2R_{10}$, причем для величины R_2 справедливы уравнения (2.6) с заменой индекса 1 на 2. Отсюда для разности плотностей молекул с двух сторон покрытия получим связь

$$n_{20} - n_{2e} = 2(n_{1e} - n_{10}) D_1 D_2^{-1} \quad (2.9)$$

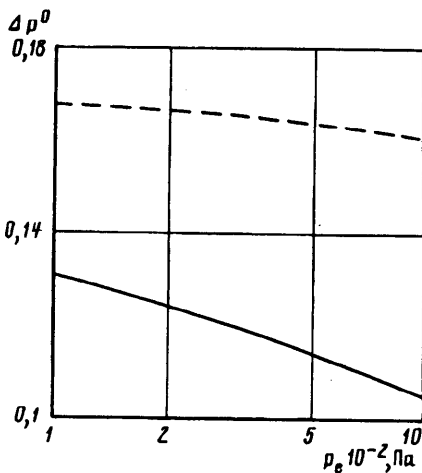
Подставляя (2.9) в (2.8), получим окончательно для относительного перепада давления на покрытии

$$\Delta p^\circ = \left[2 \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2} - 1 \right] (n_{1e}^\circ - n_{10}^\circ), \quad n_i^\circ = \frac{n_i}{n_{ae}} \quad (2.10)$$

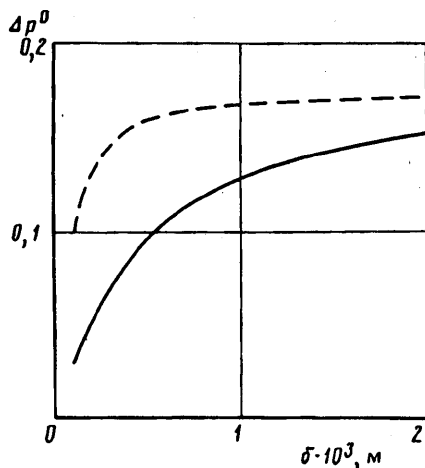
Входящая в (2.10) величина n_{10}° определяется из решения алгебраического уравнения (2.7), представленного в безразмерной форме

$$n_{10}^\circ + G n_{10}^{\circ 3/4} = n_{1e}^\circ, \quad G = 2 \frac{\delta}{r_0} \left(\frac{K}{V_1 n_{ae}^{1/2}} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Из уравнений (2.10), (2.11) следует, что зависимость относительного перепада



Фиг. 1



Фиг. 2

давления Δp° от вида продукта реакции выражается коэффициентом перед $n_{1e}^\circ - n_{10}^\circ$ в уравнении (2.10). Для CO значение этого коэффициента $2(m_2/m_1)^{1/2} - 1 \cong 0,732$. Если продуктом окисления является CO_2 , то $R_{20} = -R_{10}$ и соответствующий коэффициент равен $(m_2/m_1)^{1/2} - 1 \cong 0,172$. Таким образом, хотя первопричиной появления перепада давления, как и в гидродинамическом режиме, является наличие расхода массы окисляющегося материала, значительное повышение Δp° имеет место вследствие образования двух молекул продукта реакции при взаимодействии с материалом одной молекулы кислорода.

На основании экспериментальных данных [5] можно определить значение константы скорости реакции для двух значений температуры: $K \cong 2,5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1/2} \text{ с}^{-1}$ при $T = 1173 \text{ К}$ и $K \cong 7,4 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1/2} \text{ с}^{-1}$ при $T = 1873 \text{ К}$. Результаты расчета перепада давления по формулам (2.10), (2.11) при постоянном значении $n_{1e} = 0,2$ ($c_{1e} \cong 0,23$) представлены на фиг. 1 и 2. Сплошные кривые соответствуют $T = 1173 \text{ К}$, штриховые — $T = 1873 \text{ К}$.

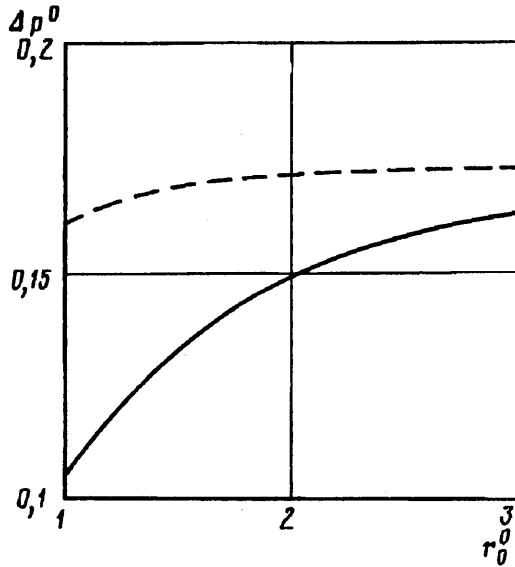
На фиг. 1 показаны зависимости Δp° от внешнего давления p_e . Относительный перепад давления уменьшается с ростом p_e тем быстрее, чем меньше температура. Абсолютное значение перепада $\Delta p = p_e \Delta p^\circ$ в обоих случаях, естественно, возрастает при увеличении внешнего давления. Данные результаты получены при длине поры в покрытии $\delta = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, которая предполагается равной толщине покрытия, и радиусе поры $r_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ [2].

Фигура 2 показывает зависимость относительного перепада давления от толщины покрытия при внешнем давлении $p_e = 10^3 \text{ Па}$. Величина Δp° возрастает при увеличении толщины покрытия, что достаточно очевидно. С ростом температуры заметное влияние на перепад давления толщины покрытия наблюдается в более узком диапазоне его изменения при малых значениях δ . Влияние δ на Δp° ослабевает с увеличением толщины покрытия.

Отметим, что скорость уноса массы основы материала из одной поры $Q_c = -2m_c R_{10}$ может быть выражена через рассчитанную величину Δp° по формуле

$$Q_c = \frac{32}{3} \frac{m_c}{m_1} \frac{r_0^3}{\delta} \frac{p_e}{V_1} \left[2 \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1} \Delta p^\circ \cong 5,47 \frac{r_0^3}{\delta} \frac{p_e}{V_1} \Delta p^\circ$$

согласно которой величина Q_c уменьшается при увеличении толщины покрытия, несмотря на возрастание Δp° в соответствии с фиг. 2.



Фиг. 3

В случае изменяющегося со временем радиуса поры в основе материала перепад давления на покрытии по-прежнему определяется по формуле (2.10). Для нахождения же величины n_{10} вместо (2.11) необходимо решать уравнение (2.1) с граничными условиями (2.3), (2.6). В безразмерной форме соответствующая краевая задача имеет вид

$$(r^{\circ 3} n_1^{\circ})' = 12r^{\circ} n_1^{\circ \nu 2}$$

$$x^{\circ} = 0: 0,25Gr^{\circ 3} n_1^{\circ \nu} = n_1^{\circ} - n_{1e}^{\circ}, \quad x^{\circ} = x_0^{\circ}: n_1^{\circ \nu} = n_1^{\circ} = 0 \quad (2.12)$$

$$x^{\circ} = \frac{x}{l}, \quad r^{\circ} = \frac{r}{r_0}, \quad n_1^{\circ} = \frac{n_1}{n_{ae}}, \quad l = x_0 \left(\frac{n_{ae}}{n_{10}} \right)^{1/4}$$

где штрихом обозначено дифференцирование по x° , критерий подобия задачи G определен (2.11), а входящая в определение характерной длины l величина x_0 находится по формуле (2.5). Последнее граничное условие (2.12) служит для определения неизвестной величины x_0° .

В уравнении (2.12) радиус поры считается заданной функцией координаты x° . Эта функция $r^{\circ}(x^{\circ})$ находится интегрированием по времени t уравнения [2]

$$\frac{\partial r^{\circ}(x^{\circ})}{\partial t} = Fn_1^{\circ \nu 2}, \quad t = 0: r^{\circ}(x^{\circ}) = 1; \quad F = 2 \frac{Km_c n_{ae}^{1/4}}{r_0 \rho_s} \quad (2.13)$$

где $\rho_s = 1,656 \cdot 10^3$ кг/м³ — плотность основы материала [2].

Результаты численного решения задачи (2.12), (2.13) для двух указанных выше значений температуры и $p_s = 10^3$ Па, $\delta = 6 \cdot 10^{-4}$ м представлены на фиг. 3, где показаны зависимости относительного перепада давления от радиуса поры в основе материала на границе раздела покрытие — основа $r_0^{\circ} = r^{\circ}(x^{\circ} = 0)$. Скорость возрастания перепада давления с ростом радиуса поры снижается при увеличении температуры.

В заключение отметим, что использованная в работе модель является весьма

приближенной, поэтому приведенные результаты дают представление лишь о характерных значениях относительного перепада давления на покрытии и качественном влиянии на эту величину рассмотренных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thornton E. A. Thermal structures: four decades of progress//J. Aircraft. 1992. V. 29. № 3. P. 485—498.
2. Medford J. E. Prediction of in-depth oxidation distribution of reinforced carbon-carbon material for space shuttle leading edges//AIAA Pap. 1977. № 783. 13 p.
3. Соловьев В. А., Сачко В. Н., Шермергор Т. Д. Теория отслаивания пленок и защитных покрытий//Поверхность. 1982. № 10. С. 51—58.
4. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973. 847 с.
5. Blyholder G., Eyring H. Kinetics of graphite oxidation. II//J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 6. P. 1004—1008.

Москва

Поступила в редакцию
9.I.1992