



## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЗАКУПОРКИ СКВОЗНЫХ ДЕФЕКТОВ ИЗДЕЛИЙ ПРИ КОНТАКТЕ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ ПЕРЕД ИСПЫТАНИЯМИ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ

**В. Б. ВЫСКРЕБЦОВ**, канд. техн. наук, **А. В. ШУЛЬЖЕНКО**, инж., **В. Н. ГРЕБЕННИКОВ**, канд. хим. наук, **П. А. МАНОРИК**, д-р хим. наук (Ин-т физической химии им. Л. В. Писаржевского, ГП «КОЛЮРАН»)

*Показано, что при контакте сквозного дефекта изделия с технологическим раствором возможна закупорка канала дефекта выпавшим в осадок нелетучим компонентом раствора в виде «кристаллической пробки», препятствующей последующему выявлению дефекта средствами течеискания в процессе испытания изделия на герметичность. Предложена математическая модель распределения во времени концентрации нелетучего компонента по длине капиллярного канала дефекта после контакта полого изделия с таким раствором. Установлено, что до закупорки канала дефекта выпавшим в осадок нелетучим компонентом раствора в канале преобладает конвективный перенос этого компонента, а после закупорки канала перенос нелетучего компонента осуществляется только путем молекулярной диффузии вплоть до частичного или полного растворения «кристаллической пробки». Показано, что необходимым условием закупорки сквозного дефекта является повышение в устье канала дефекта концентрации нелетучего компонента технологического раствора до величины, существенно превышающей концентрацию насыщения этого компонента.*

*It is shown that at contact of a through-thickness defect of the item with process solution the defect channel closing by a precipitating non-volatile solution component in the form of a "crystalline plug" is possible, which prevents subsequent defect detection by leak detection means during item testing for tightness. A mathematical model of distribution in time of non-volatile component concentration along the length of capillary channel of the defect after hollow item contact with such a solution is proposed. It is established that before the defect channel closing by precipitating non-volatile component of the solution convective transfer of this component prevails in the channel, and after channel closing non-volatile component transfer takes place only through molecular diffusion right up to partial or complete dissolution of the "crystalline plug". It is shown that a mandatory condition of closing of a through-thickness defect is increase of process solution non-volatile component concentration in the defect channel mouth up to a value essentially increasing the saturation concentration of this component.*

Испытания на прочность и следующие за ними испытания на герметичность — обязательные этапы технологии производства большинства крупногабаритных полых изделий, требования к надежности которых с учетом экстремальных условий эксплуатации особенно высоки [1].

Наиболее часто используемым методом прочностных испытаний таких изделий является пневматический, предусматривающий заполнение полости объекта сжатым воздухом. Однако в случае, когда величина «энергоемкости» изделия велика ( $\geq 0,02 \text{ м}^3 \cdot \text{МПа}$ ), прибегают к более безопасным гидравлическим испытаниям на прочность. В качестве технологических жидкостей, которыми нагружают изделия в ходе таких испытаний, используют водные растворы различных ингибиторов коррозии конструкционных материалов, в частности, бихроматов, являющихся эффективными пассиваторами сталей, алюминия и сплавов на его основе [2].

Замечено [3], что по окончании гидроиспытаний, слива технологических растворов и сушки изделий некоторые сквозные дефекты оказываются закупоренными и не обнаруживаются сред-

ствами контроля герметичности на следующем этапе испытаний. Это обстоятельство негативно влияет на объективность оценки герметичного состояния изделий. Его следует также учитывать при разработке технологий совмещенных испытаний полых изделий на прочность и герметичность с использованием технологических растворов и химических средств локализации мест их утечек через сквозные дефекты.

Из изложенного следуют актуальность и важность изучения процессов, протекающих в сквозных дефектах с применением технологических растворов. Однако осуществление экспериментов с использованием реальных сквозных дефектов представляется крайне затруднительным. Поэтому в качестве моделей таких дефектов в опытах с растворами в настоящее время часто используют поровое пространство различных капиллярно-пористых материалов [4–8].

Анализ с позиций контроля герметичности некоторых общих закономерностей межфазного и диффузионного массообмена в поровом пространстве таких материалов показывает, что одной из наиболее вероятных причин закупорки сквозных



дефектов изделий, контактирующих со смачивающим технологическим раствором, является кристаллизация в каналах дефектов нелетучего компонента раствора [4, 5, 8]. Кристаллизации же предшествуют заполнение полостей дефектов раствором под действием капиллярных сил (капиллярная пропитка), быстрое испарение с поверхностей менисков летучей составляющей раствора и, как следствие, концентрирование в применисковых зонах нелетучего компонента раствора вплоть до наступления фазового перехода. Причем испарение при неизменном положении менисков (за счет подтягивания жидкости капиллярными силами) сопровождается диффузионным отводом нелетучего компонента вглубь дефектов.

Явления концентрирования и следующей за ним кристаллизации нелетучего компонента были экспериментально изучены на примере водных растворов бихромата калия в стеклянных капиллярах [4]. Причем в этих опытах модельный сквозной дефект сообщался с подпитывающим объемом, исходная концентрация бихромата калия в котором поддерживалась постоянной, что на практике имеет место при гидравлических испытаниях изделий на прочность.

Предложенные в работах [6, 7] одномерные математические модели, описывающие явления концентрирования нелетучего компонента раствора в поровом пространстве тел, основаны на решении уравнения молекулярной диффузии со слагаемым, учитывающим конвективный перенос нелетучего компонента:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

где  $c$  — текущая концентрация нелетучего компонента в растворе, заполняющем поровое пространство;  $t$  — время;  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии нелетучего компонента в растворе;  $x$  — координата вдоль порового пространства;  $v$  — скорость движения раствора по поровому пространству к поверхности испарения.

В указанных работах получено точное решение этого уравнения при соответствующих краевых условиях. Кроме того, в работе [7] приведено также приближенное решение этого уравнения:

$$c(x, t) = c_0 + c_0 \left( 1 + v \frac{t}{D} - v \frac{x}{D} \right) \exp(-v \frac{x}{D}), \quad (2)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация нелетучего компонента в растворе.

Отметим, что в практически значимом диапазоне параметров  $v^2 \frac{t}{D} > 3$  это приближенное решение совпадает с точным решением уравнения (1).

Анализ зависимости (2) показывает, что концентрация нелетучего компонента в растворе, заполняющем поровое пространство, имеет макси-

мум вблизи устья этого пространства и с течением времени непрерывно увеличивается по всей его длине (за исключением участка порового пространства, контактирующего с подпитывающим объемом). Однако неограниченный рост концентрации нелетучего компонента вблизи устья порового пространства возможен только в случае неограниченной растворимости этого компонента, что для нелетучих веществ, способных к диссоциации (которыми являются ингибиторы коррозии технологических растворов), исключено.

Это учтено в последующих работах, посвященных математическому моделированию процесса закупорки капилляров и сквозных дефектов капиллярного типа [5, 8]. В них было принято, что рост концентрации нелетучего компонента в устье капиллярного канала ограничен концентрацией насыщения  $c_n$  этого компонента, после достижения которой происходит фазовый переход и канал закупоривается «кристаллической пробкой».

Однако из такой модели следует, что рост «кристаллической пробки» неизбежно вызывает уменьшение скорости испарения летучего компонента раствора (растворителя), а также уменьшение скорости течения раствора по капиллярному каналу ( $v \neq \text{const}$ ), т. е. приток нелетучего компонента к устью канала за счет конвекции уменьшается. При этом диффузионный отвод нелетучего компонента вглубь канала, пропорциональный разности  $(e_n - c_0)$ , остается постоянным. Таким образом, должен неизбежно наступить момент, когда встречные диффузионный и конвективный потоки уравняются, и поэтому полного перекрытия капиллярного канала не произойдет.

Следовательно, указанная математическая модель не позволяет адекватно описать наблюдаемое на практике явление закупоривания сквозных дефектов стенок полых изделий «кристаллической пробкой» нелетучего компонента технологического раствора.

Выходом из противоречия, имеющегося в указанной математической модели процесса закупоривания капиллярных каналов сквозных дефектов, может послужить гипотеза о том, что спустя некоторое время от начала испарения из канала дефекта летучей составляющей технологического раствора в применисковой зоне этого канала возникает метастабильное состояние раствора, при котором рост концентрации нелетучего компонента ограничен не концентрацией насыщения этого компонента, как это было принято ранее, а критической его концентрацией  $c_{кр}$ , существенно превосходящей концентрацию насыщения [9, 10]. При таком состоянии раствора в применисковой зоне канала должны спонтанно образовываться различные по размерам зародыши кристаллов нелетучего компонента раствора, причем вероятность возникновения зародышей кристаллов дол-



жна быть тем большей, чем меньше размер таких зародышей. Кроме того, зародыши, меньшие некоторого критического размера, растворяются, а зародыши, размер которых превышает этот критический размер, продолжают расти.

С ростом концентрации раствора нелетучего компонента в примененной зоне сквозного канала критический размер зародышей кристаллов этого компонента должен, согласно представлениям Гиббса [10], уменьшаться, и поэтому с увеличением концентрации нелетучей составляющей раствора вероятность образования зародышей растущих кристаллов увеличивается.

Скорость процесса образования зародышей кристаллов нелетучего компонента раствора, т. е. количество зародышей  $N$ , образованных за единицу времени в единице объема раствора, определяется уравнением Аррениуса [11]:

$$N = A \exp \left[ -B / (\ln C)^2 \right], \quad (3)$$

где  $A, B$  — коэффициенты пропорциональности, зависящие от условий процесса;  $C = c/c_n$  — относительная концентрация или при  $c \geq c_n$  — степень пересыщения раствора.

Экспоненциальный характер скорости образования зародышей кристаллов от степени пересыщения раствора обуславливает начало кристаллизации нелетучего компонента в зоне максимальной его концентрации, т. е. согласно уравнению (2) в устье капиллярного канала. Пересыщение, при котором начинается массовое образование зародышей, и рост кристаллов нелетучего компонента раствора в устье сквозного канала, обозначим как критическое  $C_{кр}$ . Заметим, что эта величина не постоянна и может зависеть как от условий процесса, так и от химического состава, а также текстуры поверхности стенок капиллярного канала. Обозначим  $t_{кр}$  — время, при котором относительная концентрация нелетучего компонента раствора в устье капиллярного канала достигнет значения, равного  $C_{кр}$ . При этом будем считать, что на первой стадии процесса, т. е. при  $t < t_{кр}$  концентрация нелетучего компонента в устье канала растет в соответствии с зависимостью (2).

Допустим, что при  $t = t_{кр}$  в устье капиллярного канала происходит массовое образование зародышей кристаллов нелетучего компонента критического размера и более крупных зародышей кристаллов этого компонента. Предположим, что вследствие высокой степени пересыщения раствора эти зародыши быстро растут, перекрывая капиллярный канал и прерывая конвективный перенос к устью канала нелетучего компонента. Исходя из этого будем считать, что при  $t = t_{кр}$  конвективный перенос нелетучего компонента прекращается полностью, т. е.  $v = 0$ , а период  $t \geq t_{кр}$  соответствует второй стадии процесса, на которой изменение концентрации не-

летучего компонента описывается уравнением молекулярной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial (t - t_{кр})} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4)$$

начальным условием для которого является зависимость (2):

$$C(x, t) = C_0 + C_0 \left( 1 + v \frac{2t_{кр}}{D} - v \frac{x}{D} \right) \exp \left( -v \frac{x}{D} \right). \quad (5)$$

Согласно работе [11], непосредственно вблизи границы раздела фаз кристалл–раствор концентрация раствора равна концентрации насыщения вещества или его равновесной концентрации. Исходя из этого, будем полагать, что в момент начала кристаллизации (при  $t = t_{кр}$ ) концентрация нелетучего компонента в устье капиллярного канала устанавливается равной концентрации насыщения. На этом основании граничные условия для уравнения (4) можно сформулировать так:

в устье капиллярного канала:

$$C [0, (t - t_{кр})] = 1, \quad (6)$$

на входе в капиллярный канал (концентрация нелетучего компонента неизменна):

$$C [l, (t - t_{кр})] = C_0, \quad (7)$$

где  $l$  — длина капиллярного канала.

Таким образом, получаем краевую задачу I рода, описывающую поле концентрации нелетучего компонента раствора по длине капиллярного канала с неравномерным начальным распределением концентрации этого компонента и с постоянными, но разными значениями его концентрации на входе в капиллярный канал и в устье этого канала. Решение этой задачи будем искать в виде суммы:

$$C[x, (t - t_{кр})] = C_0 + (1 - C_0) \left( 1 - \frac{x}{l} \right) + u[x, (t - t_{кр})]. \quad (8)$$

Здесь первые два слагаемых представляют стационарное распределение относительной концентрации нелетучего компонента, удовлетворяющее уравнению (4) при  $t \rightarrow \infty$  с граничными условиями (6) и (7), а третье слагаемое — это решение уравнения:

$$\frac{\partial u}{\partial (t - t_{кр})} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (9)$$

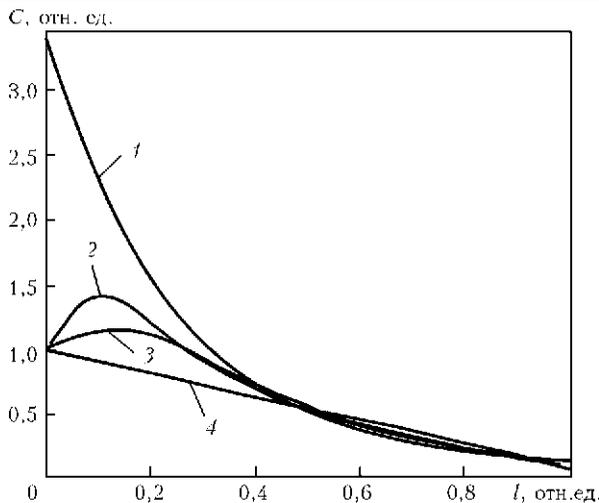
с граничными условиями:

$$u[0, (t - t_{кр})] = 0, \quad (10)$$

$$u[l, (t - t_{кр})] = 0, \quad (11)$$

и с начальным условием:

$$u(x, t_{кр}) = C_0 \left( 1 + v \frac{2t_{кр}}{D} - v \frac{x}{D} \right) \exp \left( -v \frac{x}{D} \right) - \left( 1 - C_0 \right) \left( 1 - \frac{x}{l} \right). \quad (12)$$



Профиль распределения концентрации бихромата калия  $C$  по длине капиллярного канала сквозного дефекта  $l$  при разных значениях  $t$ . Начало координат на графике соответствует устью капиллярного канала (расчет выполнен по формулам (2) и (14) (обозн. кривых 1–4 см. в тексте)

Решение краевой задачи (9)–(12), приведенное в [12], в принятых нами обозначениях имеет вид:

$$u[x, (t - t_{кр})] = \sum_{n=1}^{\infty} \sin \mu_n \frac{x}{l} \exp \left[ -\mu_n^2 \frac{D}{l^2} (t - t_{кр}) \right] \times \int_0^l u(x, t_{кр}) \sin \mu_n \frac{x}{l} dx \quad (13)$$

где  $\mu_n = n\pi$  — собственные числа краевой задачи.

Подставив в это выражение начальное распределение (12) и вычислив содержащийся в нем интеграл, найдем значение функции  $u[x, (t - t_{кр})]$ . Подставив найденное значение в выражение (8), получим:

$$C[x, (t - t_{кр})] = C_0 + (1 - C_0) \left( 1 - \frac{x}{l} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( 1 + v^2 \frac{t_{кр}}{D} \right) \frac{\mu_n D^2 C_0}{\mu_n^2 D^2 + v^2 l^2} - \frac{2 C_0 v \mu_n D^3}{(\mu_n^2 D^2 + v^2 l^2)^2} - \frac{1}{\mu_n} (1 - C_0) \right] \times \sin \mu_n \frac{x}{l} \exp \left[ -\mu_n^2 \frac{D}{l^2} (t - t_{кр}) \right]. \quad (14)$$

В качестве примера воспользуемся формулами (2) и (14) для расчета поля концентрации в капиллярном канале сквозного дефекта такого нелетучего компонента технологического раствора для гидроиспытаний полых изделий на прочность как бихромат калия при следующих, взятых из экспериментальной работы [4], значениях параметров:  $c_H = 210 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $c_0 = 5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $D = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $v = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $l = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ .

Результаты этих расчетов приведены на рисунке в координатах: концентрация бихромата калия  $C$  (нелетучего компонента технологического раствора

для гидроиспытаний изделий на прочность) — длина капиллярного канала сквозного дефекта  $l$ .

Кривая 1 соответствует распределению концентрации бихромата калия в капиллярном канале, рассчитанной по формуле (2) при значении  $t = 1,14 \cdot 10^3 \text{ с}$ . Это значение соответствует наблюдаемому в эксперименте [4] моменту начала массовой кристаллизации нелетучего компонента в устье капиллярного канала и закупорки этого канала. Пересыщение в устье капиллярного канала в этот момент составляет  $C = 3,4$ . Поскольку это момент начала процесса массовой кристаллизации бихромата калия, можно считать, что для данных условий эксперимента  $C_{кр} = 3,4$ , а  $t_{кр} = 1,14 \cdot 10^3 \text{ с}$ . Кривые 2–4 соответствуют распределению концентрации бихромата калия по длине капиллярного канала на втором этапе процесса, когда это распределение описывается формулой (14). Кривая 2 соответствует значению  $(t - t_{кр}) = 5,50 \cdot 10^4 \text{ с}$ , кривая 3 соответствует  $(t - t_{кр}) = 1,65 \cdot 10^5 \text{ с}$ , а прямая 4 — стационарному распределению концентрации нелетучего компонента при  $t > 1,00 \cdot 10^6 \text{ с}$ . Характер кривой 2 соответствует нашему допущению, согласно которому в момент начала процесса кристаллизации нелетучего компонента в устье капиллярного канала концентрация этого компонента раствора вблизи растущих зародышей кристаллов снижается до равновесного значения. Отметим, что градиент концентрации бихромата калия в зоне, расположенной вблизи устья капиллярного канала, положителен. Это свидетельствует о поступлении бихромата калия в зоны роста его кристаллов и, следовательно, о продолжающемся росте кристаллов нелетучего компонента.

Кривая 3 свидетельствует о постепенном сглаживании поля концентрации бихромата калия в капиллярном канале и о том, что при  $(t - t_{кр}) \approx 1,65 \cdot 10^5 \text{ с}$  градиент концентрации бихромата калия вблизи устья такого канала  $\frac{\partial c}{\partial l} \rightarrow 0$ , т. е. рост кристаллической пробки в канале прекращается. Очевидно, что при  $(t - t_{кр}) > 1,65 \cdot 10^5 \text{ с}$  градиент концентрации бихромата калия в капиллярном канале  $\frac{\partial c}{\partial l} < 0$ , что соответствует началу растворения «кристаллической пробки».

Кривая 4 соответствует процессу растворения выпавших ранее кристаллов бихромата калия в устье капиллярного канала. Очевидно, что этот процесс будет продолжаться до полного или частичного растворения «кристаллической пробки» в капиллярном канале и, как следствие, возобновления конвективного потока. При частичном растворении кристаллической пробки нелетучего компонента технологического раствора и возоб-



новлении конвективного потока этого компонента вторичное закупоривание капиллярного канала маловероятно вследствие присутствия в растворе вблизи применимой зоны канала готовых центров кристаллизации нелетучего компонента, т. е. отсутствия условий для возникновения концентрации пересыщения этого компонента.

### Выводы

Полученные результаты имеют качественный характер не только в силу допущений, сделанных при выводе математической модели, а главным образом потому, что из-за неопределенности геометрических параметров каждого конкретного сквозного дефекта изделия, а также химического состава и текстуры поверхности стенок канала такого дефекта не представляется возможным наперед задать и использовать в расчетах конкретные значения как скорости  $v$  движения технологического раствора по каналу дефекта (скорости конвективного переноса нелетучего компонента раствора), так и значение критического пересыщения  $C_{кр}$  этого раствора в устье дефекта, при котором должно произойти массовое образование зародышей кристаллов нелетучего компонента и следует ожидать перекрытия дефекта.

В то же время анализ полученных результатов позволяет сделать несколько практически полезных выводов.

Во-первых, время проведения гидравлических испытаний полых изделий на прочность должно быть меньше времени, необходимого для образования в каналах сквозных дефектов стенок изделий «кристаллической пробки» нелетучего компонента технологического раствора.

Во-вторых, в качестве ингибиторов коррозии конструкционных материалов изделий в состав технологических растворов следует вводить нелетучие компоненты, которые характеризуются максимальной растворимостью.

В-третьих, в случае совмещения испытаний полых изделий на прочность с испытаниями их на герметичность с использованием технологических растворов и химических средств локализации мест

утечек растворов через сквозные дефекты такие средства локализации дефектов целесообразно наносить на внешнюю поверхность изделия до заполнения его полости технологическим раствором. При этом желательно, чтобы химические средства локализации дефектов, изменяющие окраску при реакции с нелетучим компонентом раствора [3] после нанесения на поверхность изделия образовывали пленки, проницаемые для воздуха, выходящего из канала дефекта в процессе его капиллярной пропитки технологическим раствором, и, в то же время, были непроницаемы для летучей составляющей этого раствора — воды.

1. *Технология сборки и испытаний космических аппаратов* / Под общ. ред. И. Т. Белякова, И. А. Зернова, Е. Г. Антонова и др. — М.: Машиностроение, 1990. — 352 с.
2. *Герметичність у ракетно-космічній техніці* // Ф. П. Санін, Є. О. Джур, Л. Д. Кучма, В. А. Найдюнов. — Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетров. держ. ун-ту, 1995. — 168 с.
3. *Бударин Л. И., Касаев К. С., Наумов В. Н.* Химические методы испытаний изделий на герметичность. — Киев: Наук. думка, 1991. — 304 с.
4. *Кристалізація біхромату калію в одноканальному скляному капілярі* / К. Б. Яцимирський, Л. І. Бударін, А. Ф. Верлань та ін. // Доп. Академії наук Української РСР. Серія Б. — 1982. — № 8. — С. 54–57.
5. *Старов В. М., Чураев Н. В.* Особенности кинетики роста кристаллов в устье капилляров при испарении растворов // Инж.-физ. журн. — 1988. — 54, № 4. — С. 635–640.
6. *Jacson F. L., Krause F. P.* Diffusion controlled buildup of surface active material at the air-water interface during evaporation // The J. of Physical Chemistry A. — 1963. — 67, № 11. — P. 2355–2360.
7. *Афанасьев А. Е., Гамаюнов Н. И., Чураев Н. В.* Влияние диффузии на перенос радиоактивной метки при испарении влаги из пористых тел // Коллоидный журн. — 1971. — № 1. — С. 11–17.
8. *Исследование процессов концентрирования смесей в сквозных дефектах капиллярного типа методом численного эксперимента: Препр.* / АН УССР. Ин-т проблем моделирования в энергетике. — Киев, 1996. — 34 с.
9. *Грушевский В. П.* Возникновение кристаллической фазы в жидкостях. — Киев: Сб. науч. работ лаборатории металлфизики АН УССР, 1948. — С. 95–124.
10. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. — ГИТТЛ, 1950. — 492 с.
11. *Степин Б. Д.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. — Л.: Химия, 1969. — 480 с.
12. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. — М.: Высш. шк., 1967. — 600 с.

Поступила в редакцию  
24.05.2012