

УДК 666.3:549.642.41 (575.2) (04)

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОРИСТОЙ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ***О.Н. Каньгина* – канд. физ.-мат. наук, доц.,*А.Н. Айтимбетова* – ст. преподаватель

Thermal physical properties of porous wollastonite ceramics are determined. The sensibility of the specific heat is shown by polymorphous transformations and glassy phase amount. On the basis of generalized conductivity theory the effective thermal conductivity is calculated.

Развитие современной техники невозможно без создания пористых керамических материалов, обладающих оптимальными структурными и высокими эксплуатационными свойствами. Эффективность применения новых материалов зависит от знания механизмов переноса тепла в реальных условиях эксплуатации. Рассмотрение теплопереноса в керамических материалах требует определения теплофизических характеристик – коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости.

В данной работе исследовались теплофизические свойства образцов пористой волластонитовой керамики, изготовленных согласно [1]. Удельная теплоемкость, определенная по методике, предложенной в [2], включает в себя повышение энергии колебательного движения атомов относительно их равновесного положения в узлах решетки, повышение энергетического состояния электронов и изменение положения атомов [3]. Для всех наполнителей прослеживается независимость теплоемкости от пористости и плотности материала.

При отсутствии наполнителей увеличение времени выдержки при 1100 °С, сопровождающееся упорядочением структуры, приводит к росту теплоемкости на 30% для образцов с 50% волластонита, на 25% – для 60% и не сопровождается ростом – для 70% волластонита

(рис. 1а). При подъеме температуры обжига до 1150 °С теплоемкость достигает своего максимального значения 1000–1050 Дж/(кг·К) уже через 3 часа выдержки. Дальнейшее увеличение времени ведет к росту содержания стеклофазы и снижению теплоемкости до 700–800 Дж/(кг·К). Симбатный ход, зависимость $c = f(t)$ образцов с минимальным количеством шамота (10%), (рис. 1б) при различных температурах обжига объясняется неизменностью содержания стеклофазы и отсутствием полиморфного превращения волластонита.

Влияние строения кремнезема прослеживается на рис. 1в,г. Стекло, являющееся продуктом охлаждения высоковязкого расплава и затвердевания без кристаллизации, содержит избыток внутренней энергии и энтальпии по сравнению с кристаллическим веществом того же химического состава. Этот избыток энтальпии включает в себя энергию, затраченную на разрыв связей между кремнекислородными тетраэдрами и другими структурными элементами системы в ходе плавления и изменения угла связи $\equiv Si-O-Si \equiv$ в высоковязких расплавах [4, 5]. В результате стеклообразная силикатная система является термодинамически менее стабильной фазой, чем кристаллическая, и имеет меньшую теплоемкость. При введении 30% наполнителя зависимости теплоемкостей для кварцевого песка и кварцевого стекла

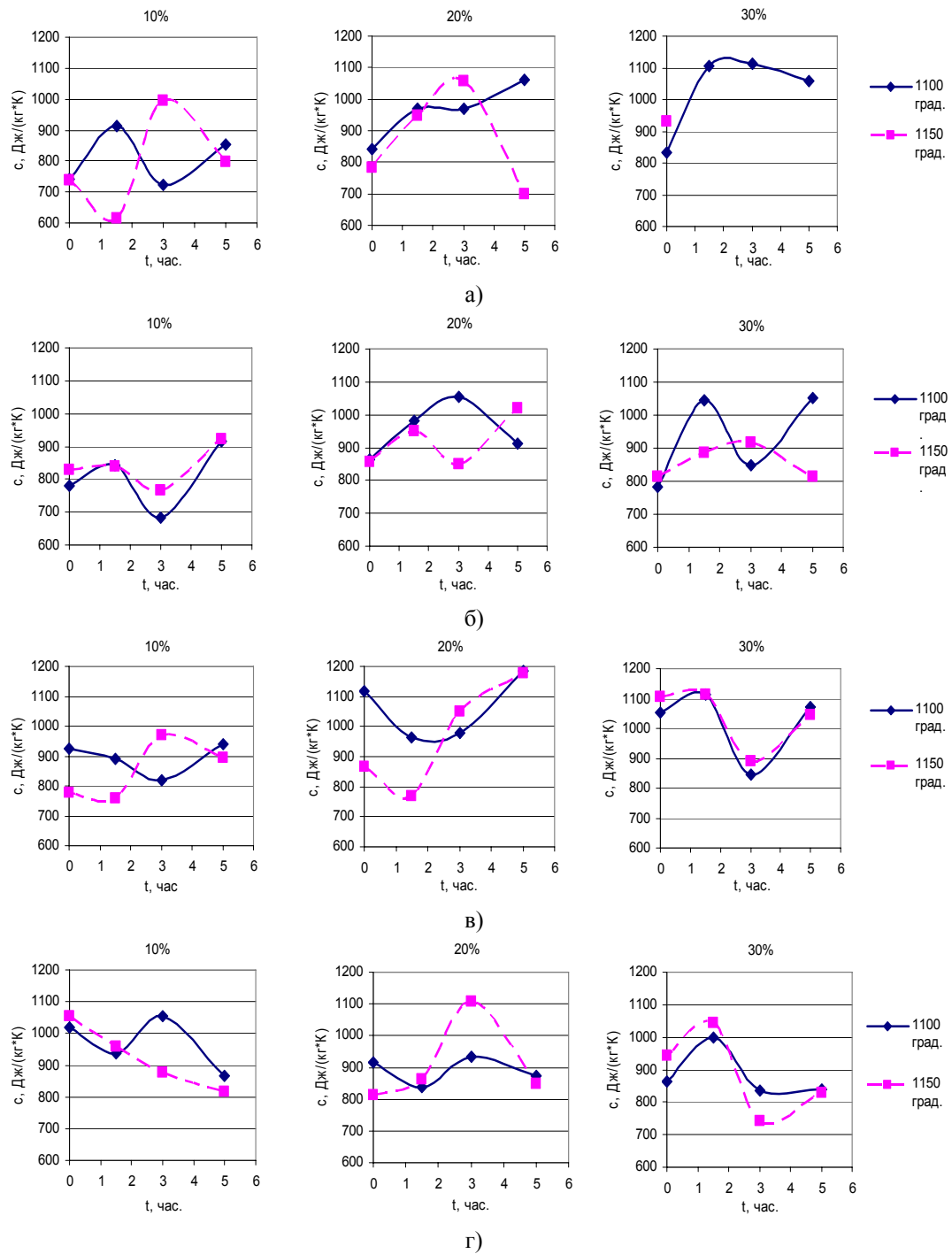


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости c от температуры спекания, времени выдержки и содержания наполнителя керамики состава: а) волластонит – глина Кара-Кече; б) волластонит – шамот; в) волластонит – кварцевый песок; г) волластонит – кварцевое стекло.

симбатны и разделены на 50–100 Дж/(кг·К). Так как химический состав и прочность связи $\equiv Si-O-Si \equiv$ у образцов одни и те же, то разница в теплоемкостях объясняется повышенной степенью дефектности неупорядоченной кремнекислородной сетки стекла по сравнению с кварцевым песком. При минимальном содержании кварцевого стекла (10%) наблюдается противоположное кварцевому песку снижение теплоемкости на 20–25% при обеих температурах спекания, что объясняется отсутствием кристаллического кремнезема и увеличением содержания стеклофазы. При введении кварцевого песка основной фазой в образцах волластонитовой керамики является α -кварц, поэтому продолжительный обжиг сопровождается рекристаллизацией кварца и снижением теплоемкости.

Полученные результаты позволяют заключить, что теплоемкость, независящая от пористости и плотности, чувствительна к фазовым превращениям и содержанию стеклофазы.

Пригодность керамики, часто используемой как теплоизоляционный или теплопроводящий материал, зависит от скорости переноса тепла при заданном градиенте температуры. В работе применяется метод теоретического исследования теплопроводности гетерогенных систем [6], основанный на рассмотрении реальной структуры керамики, моделировании такой системы и последующем расчете ее эффективной теплопроводности для реальных условий, определяемых давлением газа в системе, температурой, механической нагрузкой, наличием конвективной и радиационной составляющих теплопроводности и др.

Необходимые для моделирования пористой системы параметры структуры реальной волластонитовой керамики – средний диаметр пор и среднее расстояние по связке – определяются согласно [7, 8].

Среди множества методов моделирования структуры для определения теплопроводности наиболее точно и полно процессы переноса рассматриваются в методе элементарной ячейки [6, 9, 10]. Элементарная ячейка обладает свойством представительного элемента, т.е. минимального объема неоднородной системы, физические и геометрические свойства которого соответствуют свойствам всего массива.

Согласно данным спектрального анализа образцы содержат железо, алюминий и калий. Их содержание незначительно (менее 5%), поэтому ими можно пренебречь и рассматривать твердую основу (скелет) керамики как двухфазную систему, состоящую из α -SiO₂ и волластонита, процентное содержание которых в каждом образце определяется по данным РСА (рис. 2). Большой по объему компонент образует непрерывную среду, в которую диспергированы частицы второй, меньшей по объему фазы. Определение температурной зависимости теплопроводности двухфазной системы (скелета) $\lambda_{ск}$ проводится на основе соотношения В.И. Оделевского [11]:

$$\frac{\lambda_{ск}}{\lambda_1} = 1 - \frac{V_2}{\frac{1}{1 - \lambda_2/\lambda_1} - \frac{1 - V_2}{3}},$$

где λ – коэффициент теплопроводности, V – объемная доля компоненты, 1 – индекс большей компоненты, 2 – индекс меньшей компоненты.

Так как закрытая пористость керамики не превышает 3–5%, то волластонитовая керамика представляет собой материал с сообщающимися порами, и для расчета эффективной теплопроводности $\lambda_{эфф}$ применяется уравнение для теплопроводности двухкомпонентной дисперсной системы с сообщающимися порами [6, 9]:

$$\frac{\lambda_{эфф}}{\lambda_{ск}} = \left(\frac{h}{L}\right)^2 + \nu \left(1 - \frac{h}{L}\right)^2 + \frac{2\nu \frac{h}{L} \left(1 - \frac{h}{L}\right)}{1 - \frac{h}{L}(1 - \nu)},$$

где $L = h + l$ – внешний размер элементарной ячейки, l – средний размер пор, h – толщина и ширина стржня скелета (среднее расстояние по связке), $\nu = \lambda_{пор}/\lambda_{ск}$, $\lambda_{пор}$ – теплопроводность среды, заполняющей поры.

Передача тепла в порах может осуществляться посредством механизмов молекулярной теплопроводности газа, конвекции и лучистого теплообмена. Молекулярная теплопроводность газа учитывается в обобщенном уравнении. При диаметре пор меньше нескольких миллиметров, т.е. величине $(Pr \cdot Gr) < 10^3$, конвективным теплообменом в порах можно пренебречь [6, 12, 13]. Влияние излучения в порах материала можно оценить по формуле

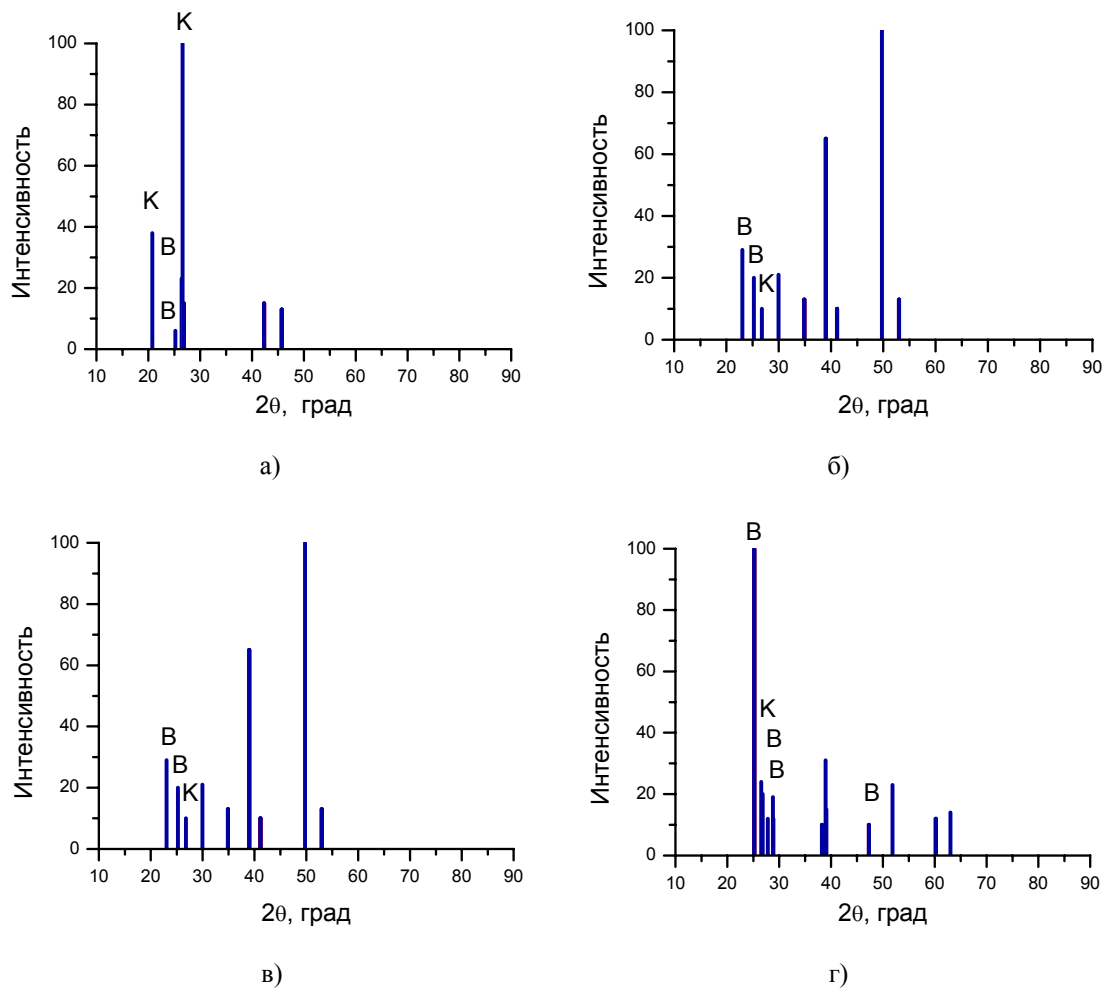


Рис. 2. Штрихрентгенограмма образцов волластонитовой керамики, содержащих 30% наполнителя: а) кварцевый песок; б) кварцевое стекло; в) шамот; г) глина Кара-Кече (В – волластонит, К – α-кварц).

$$\lambda_p = 2\varepsilon^2 \sigma T^3 l,$$

где ε – степень черноты стенок пор.

Согласно [6], при температурах до 1200 °С коэффициент лучистой теплопроводности в порах λ_p составляет величину не более 1,5% от величины коэффициента молекулярной теплопроводности $\lambda_{пор}$.

Описанная модель позволяет получить температурную зависимость расчетных коэффициентов эффективной теплопроводности для образцов пористой волластонитовой керамики с различными наполнителями (рис. 3).

Кварцевое стекло, имеющее малую величину свободного пробега фононов и вследствие этого низкую теплопроводность, снижает коэффициент теплопроводности пористой волластонитовой керамики. Скорость роста эффективной теплопроводности составляет для кварцевого песка $8 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$, для кварцевого стекла – $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$, для шамота – $2 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$. Максимальными теплоизолирующими характеристиками обладает волластонитовая керамика с шамотом.

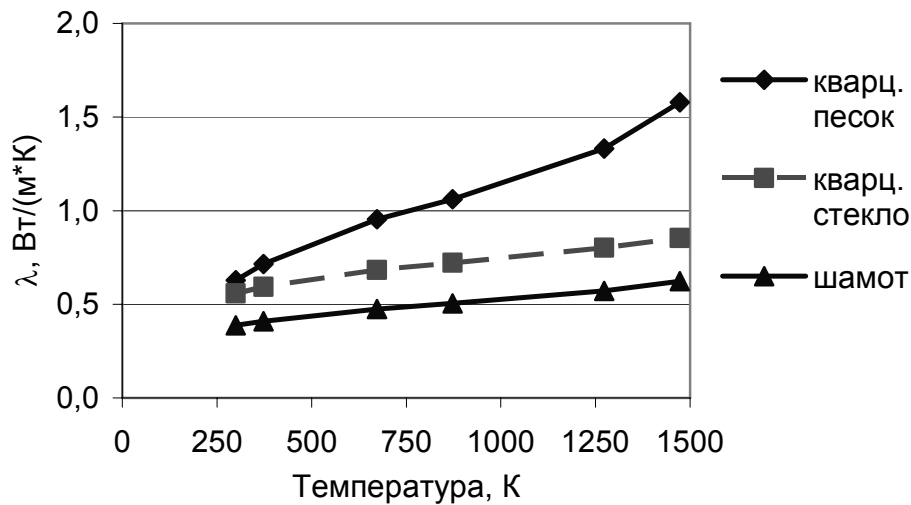


Рис. 3. Температурная зависимость эффективной теплопроводности $\lambda_{эфф}$ пористой волластонитовой керамики при 30% содержании наполнителя.

Таким образом, теоретическое моделирование пористых систем и описание процесса теплопереноса методом элементарной ячейки позволяет установить температурную зависимость эффективной теплопроводности пористой волластонитовой керамики. Экспериментальное определение теплоемкости показывает ее независимость от пористости и плотности, чувствительность к фазовым превращениям и содержанию стеклофазы.

Литература

1. *Айтимбетова А.Н.* Влияние технологического регламента на пористость фильтрующей волластонитовой керамики // Вестник КРСУ. – 2005. – Т. 5. – №1. – С. 66–71.
2. *Крафтмахер Я.А.* Теплоемкость твердых тел. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 1977. – 115 с.
3. *Каныгина О.Н.* Физические аспекты термостойкости оксидной керамики. – Бишкек, 2003. – 192 с.
4. *Щипалов Ю.К.* Физико-химические аспекты механохимической активации стеклопорошков // Стекло и керамика. – 1999. – №6. – С. 3–5.
5. *Щипалов Ю.К.* Энергия стекловидной сетки аморфного кремнезема // Стекло и керамика. – 2002. – №2. – С. 7–10.
6. *Васильев Л.Л., Танаева С.А.* Теплофизические свойства пористых материалов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 268 с.
7. *Чернявский К.С.* Стереология в металлургии. – М.: Металлургия, 1977. – 279 с.
8. ГОСТ 15079–69. Керамика фильтрующая. Методы испытаний.
9. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
10. Пористые проницаемые материалы / Под ред. С.В. Белова. – М.: Металлургия, 1987. – 335 с.
11. *Оделевский В.И.* Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ, 1951. – Т. XXI. – Вып. 6. – С. 667–672.
12. *Кингери У.Д.* Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1964. – 534 с.
13. *Гришин Н.Н., Белогурова О.А., Иванова А.Г.* Экспериментально-теоретическое изучение теплопроводности и ее влияния на термостойкость форстеритовых огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – №12. – С. 4–15.