

УДК 537.523 (575.2) (04)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ПОРИСТОЙ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ КЕРАМИКИ

А.Н. Айтимбетова – ст. преподаватель,
О.Н. Каньгина – докт. физ.-мат. наук, проф.,
В.М. Лелевкин – докт. физ.-мат. наук, проф.

The mathematical model describes a distribution of temperature fields in view of wollastonite ceramics porosity and phase transformations at sintering. The obtained results are presented in this article.

Волластонитовая керамика благодаря повышенной стойкости к действию высоких температур, термоударов, механических воздействий и агрессивных сред, широко используется в качестве теплоизоляционной огнеупорной керамики или термостойких, химически стойких фильтрующих элементов. Основной стадией производства керамических материалов является обжиг – наиболее энергоемкий и слабо изученный процесс. Сложность в создании физической модели процесса, позволяющей математически описать спекание пористой волластонитовой керамики, заключается в недостаточной изученности процесса теплопереноса, осложненного фазовыми и химическими превращениями волластонита, кварца и других компонент, наличием пор и отсутствием полных данных о теплофизических свойствах материала.

Цель данной работы – создание математической модели, описывающей распределение температурных полей при спекании волластонитовой керамики с учетом общей пористости и фазовых превращений.

Модель. Процесс нагрева образца волластонитовой керамики описывается уравнением теплопроводности в декартовой системе координат (x, y) [1–4]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right), \quad (1)$$

где T – температура; t – время; λ , ρ , c – теплопроводность, плотность и теплоемкость волластонитовой керамики, зависящие от температуры.

Расчетная область представляет прямоугольник длиной 10 мм и высотой 5 мм: $0 \leq x \leq L$; $0 \leq y \leq h$.

Краевые условия имеют вид:

$$\begin{cases} t = 0 & : & T(0, x, y) = T_0; \\ 0 \leq x \leq L; & y = 0 & : & T(t, x, 0) = T_0 + \beta t; \\ 0 \leq x \leq L; & y = h & : & T(t, x, h) = T_0 + \beta t; \\ 0 \leq y \leq h; & x = 0 & : & T(t, 0, y) = T_0 + \beta t; \\ 0 \leq y \leq h; & x = L & : & T(t, L, y) = T_0 + \beta t. \end{cases} \quad (2)$$

Образцы волластонитовой керамики содержат 50% волластонита, 30% наполнителя, 10% глины Кара-Кече и 10% каолина. В качестве наполнителей используются кварцевый песок, кварцевое стекло и шамот. В начальный момент времени температура образца составляет $T_0 = 293$ К. Температура на поверхности образца (температура в печи) линейно растет с постоянной скоростью $\beta = 14$ К/мин и достигает к концу обжига 1423 К.



Рис. 1. Фрагмент расчетной области пористой волластонитовой керамики (светлые области – площадь, занятая порами).

Для учета влияния пор на процесс теплопереноса расчетная область представляется в виде двух фаз: первая – скелет волластонитовой керамики, вторая – поры, заполненные воздухом, размер которых задается из эксперимента (рис. 1). Установлено, что в процессе спекания пористость образцов волластонитовой керамики уменьшается на 1–4%, поэтому при математическом моделировании процесса спекания площадь, занятая порами, считается практически постоянной.

Теплофизические свойства скелета волластонитовой керамики описываются кусочно-линейными функциями и определяются аддитивным путем, исходя из фазового состава образцов. В процессе обжига пористой волластонитовой керамики протекают фазовые и химические превращения, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла. Наиболее важными из них являются полиморфные превращения волластонита, кварца, дегидратация каолинита и разложение кальцита. Поскольку большинство технологических процессов в производстве силикатных материалов осуществляется при постоянном давлении, то тепловой эффект реакции при постоянном давлении можно представить как изменение энтальпии системы [5–6]:

$$Q_p = H_2 - H_1,$$

где H_1 и H_2 – энтальпия исходных веществ и продуктов реакции.

Комбинируя это уравнение с законом Гесса [5], получаем формулу Кирхгофа в интегральном виде:

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

где ΔH_T и ΔH_{298} – тепловые эффекты изотермической реакции при данной температуре.

Для большинства твердых веществ и газов зависимость изменения теплоемкости от температуры выражается эмпирическим уравнением [7]:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c/T^2. \quad (4)$$

Константы Δa , Δb , Δc определяются по однотипным формулам $\Delta a = \sum_i \nu_i' a_i' - \sum_i \nu_i a_i$, где

a_i и a_i' – константы в теплоемкостях i -го вещества до и после реакции, ν_i и ν_i' – коэффициенты химического уравнения, соответственно.

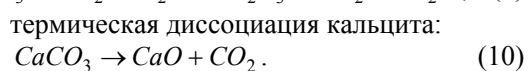
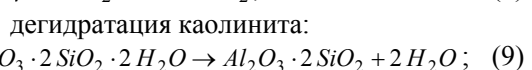
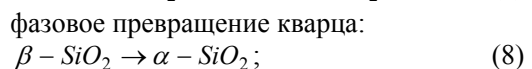
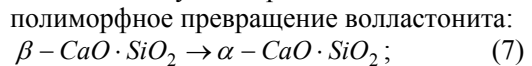
Проинтегрируем (3) и получим уравнение, позволяющее с помощью термодинамических величин вычислить тепловой эффект реакции:

$$Q_p = \Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \Delta b \cdot T^2/2 - \Delta c/T, \quad (5)$$

где постоянная интегрирования ΔH_0 равна:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \Delta a \cdot 298 - \Delta b \cdot 298^2/2 + \Delta c/298. \quad (6)$$

При спекании волластонитовой керамики, учитываются следующие реакции:



Рассчитаны теплота полиморфного превращения волластонита и, из условия химического равновесия $\Delta G_T^0 = 0$, температура химической реакции или полиморфного превращения (G_T^0 – энергия Гиббса). Исходные термодинамические данные для расчетов взяты из [7–9].

Результаты расчетов представлены в таблице.

Численное решение уравнения теплопроводности (1) позволяет найти значения температуры T в конечном числе узловых точек расчетной области [10–11]. Проводится дискретизация дифференциального уравнения (1) методом контрольного объема [12–13]. Расчетная область разбивается на конечное число

Тип реакции	Константы ΔC_p , Дж/(моль·К)			ΔH_0 , кДж/моль	ΔH_T , кДж/моль	Температура реакции, К	Тип реакции
	Δa	Δb	Δc				
Полиморфное превращение волластонита	-3,3076	0,0014	364250	7,17	3,68	1400	Эндотермическая
Полиморфное превращение кварца	13,3559	-0,0262	1130436	1,60	2,16	850	»
Дегидратация каолинита	36,4252	-0,0933	3056364	254,580	250,07	780	»
Диссоциация кальция	-11,56	-0,0084	1088568	185,41	165,43	1160	»

непересекающихся контрольных объемов так, чтобы каждая узловая точка находилась в одном контрольном объеме (рис. 2). Размеры контрольных объемов одинаковы и пространственная сетка равномерна.

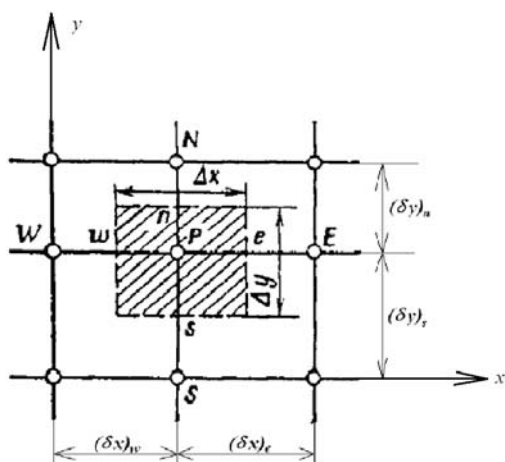


Рис. 2. Узловые точки и контрольный объем (заштрихованная область).

Для получения дискретного аналога дифференциального уравнения (1) интегрируется по контрольному объему (рис. 2) и временному интервалу от t до $t + \Delta t$:

$$\int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dt dx dy = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right) dt dx dy$$

Для неявной схемы интегральное уравнение примет вид

$$\rho c \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} (T_P - T_P^0) = \left[\frac{\lambda_E (T_E - T_P)}{(\delta x)_e} - \frac{\lambda_W (T_P - T_W)}{(\delta x)_w} \right] \Delta y + \left[\frac{\lambda_N (T_N - T_P)}{(\delta y)_n} - \frac{\lambda_S (T_P - T_S)}{(\delta y)_s} \right] \Delta x$$

Уравнение приводится к дискретному алгебраическому аналогу

$$a_P T_P = a_E T_E + a_W T_W + a_N T_N + a_S T_S + b, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} a_E &= \lambda_E \Delta y / (\delta x)_e; \\ a_W &= \lambda_W \Delta y / (\delta x)_w; \\ a_N &= \lambda_N \Delta x / (\delta y)_n; \\ a_S &= \lambda_S \Delta x / (\delta y)_s; \\ a_P^0 &= \rho c \Delta x \Delta y / \Delta t; \\ b &= a_P^0 T_P^0; \end{aligned} \quad (12)$$

$$a_P = a_E + a_W + a_N + a_S + a_P^0,$$

а "0" указывает на значение величины в момент времени t .

Методика численного расчета основана на использовании сквозного счета, при котором сопряженность задач в твердом теле и поре на границах их раздела достигается введением коэффициентов переноса, определенных как средние гармонические [12]. Дискретный аналог (11) линеаризуется относительно поправок к зависимой переменной T и решается итерационным методом. При этом на каждом временном шагу применяется метод исключения Гаусса и нижней релаксации. Значение коэффициента релаксации равно 0,25. В качестве

критерия окончания счета используется условие ограничения (не больше 0,1%) на евклидовы нормы векторов невязок дискретных аналогов по всем контрольным объемам.

Результаты. Температурные поля пористой волластонитовой керамики с максимальным и минимальным коэффициентами теплопроводности в моменты фазовых переходов представлены на рис. 3–4. Как следует из результатов расчета, в отсутствие фазовых превращений в системах волластонит – 30% наполнителя максимальный градиент температуры составляет для кварцевого песка 1,8 К/мм, кварцевого стекла – 1,6 К/мм, шамота – 1,8 К/мм и в отсутствие наполнителя – 2,2 К/мм.

На 37-й минуте обжига при достижении 800 К начинается реакция дегидратации каолинита, сопровождающаяся эндотермическим эффектом. Независимо от наполнителей температура в центре образцов остается постоянной в течение 7,5 мин. (рис. 5–6 а) и возрастает скачком на 120–150 К. При отсутствии наполнителей вследствие большего содержания каолинита и меньшей теплопроводности реакция достигает центра образца позже на 1,5 мин. Согласно расчетам наибольший градиент температуры 55 К/мм наблюдается при отсутствии наполнителя. Из-за низкого температурного коэффициента термического расширения (ТКЛР) волластонита в образце не возникают термические

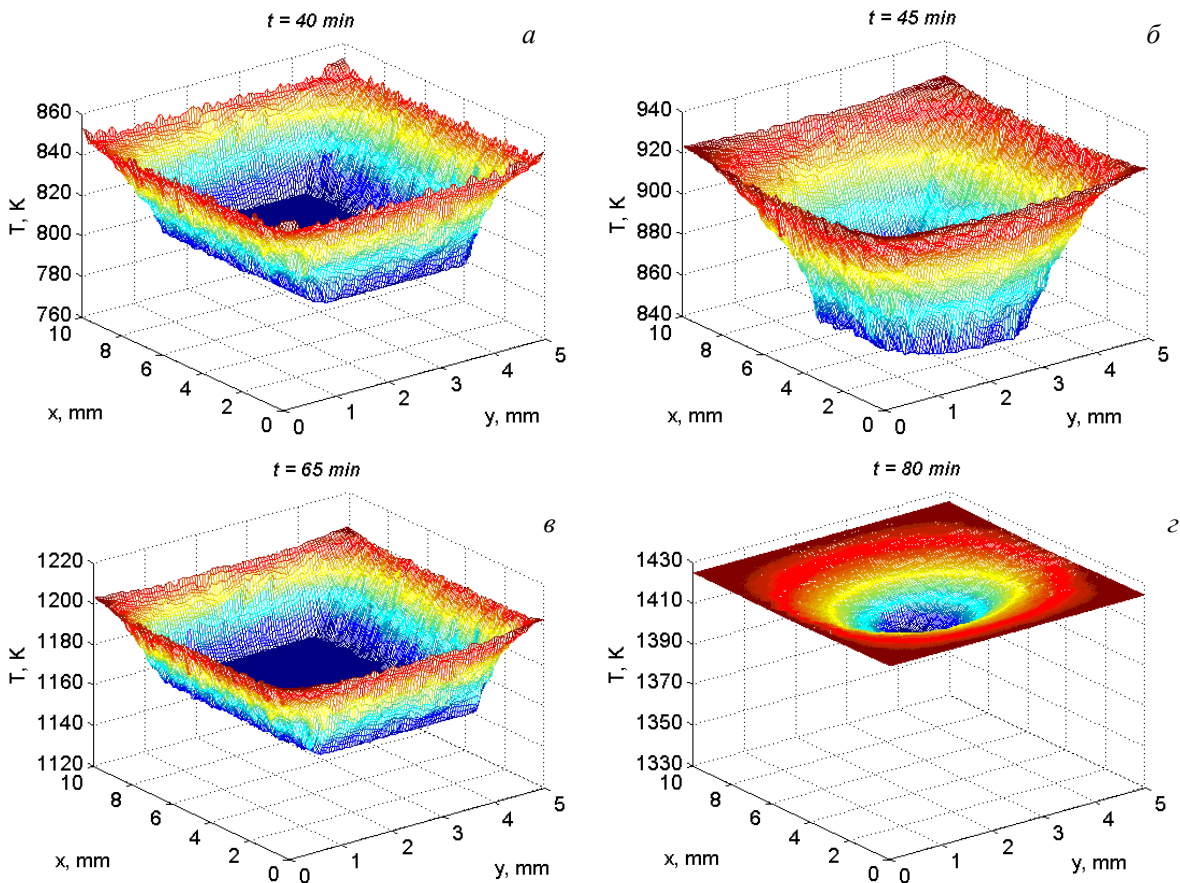


Рис. 3. Распределение температуры в сечении образца волластонит – 30% кварцевого песка при реакции дегидратации каолинита (а), фазовом превращении кварца (б), реакции диссоциации кальцита (в) и полиморфном превращении волластонита (г).

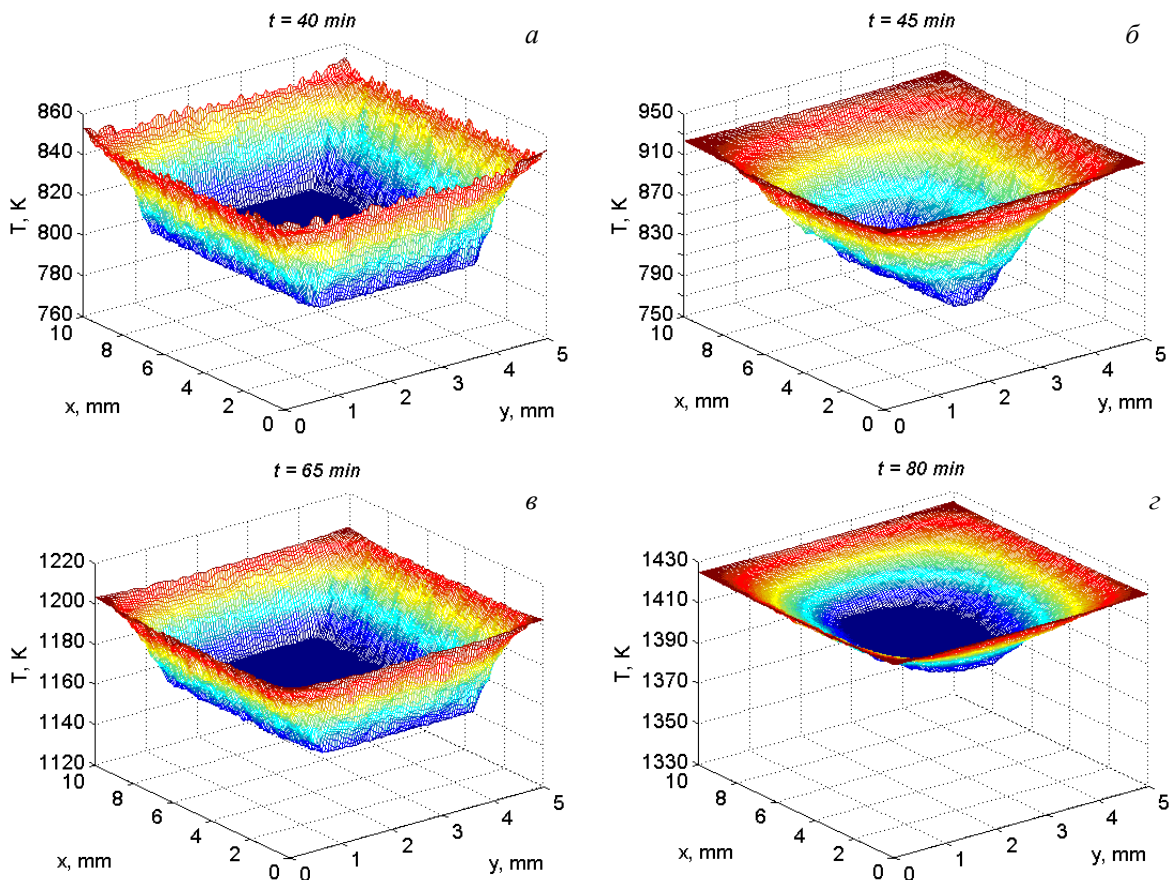


Рис. 4. Распределение температуры в сечении образца волластонитовой керамики без наполнителя при реакции дегидратации каолинита (а), фазовом превращении кварца (б), реакции диссоциации кальцита (в) и полиморфном превращении волластонита (г).

напряжения, приводящие к разрушению образца, что подтверждается растровой электронной микроскопией (РЭМ). ТКЛР шамота, кварцевого песка и стекла выше, чем у волластонита. Несмотря на меньшее значение градиента температуры (45 К/мм), возникающие термические напряжения могут привести к возникновению крупных трещин. Фазовое превращение кварца при 846 К, протекающее только в системе волластонит – кварцевый песок, замедляет завершение реакции (8) и (9): они заканчиваются для кварцевого песка на 48,3 мин. Это на 1,7 мин медленнее, чем для кварцевого стекла и шамота, и на 0,8 мин. – для системы без наполнителя.

Реакция диссоциации кальцита, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, на-

чинается при 1160 К на 61,9 мин. обжига. Содержание волластонита во всех рассматриваемых системах одинаково, поэтому доля кальцита постоянна. Это объясняет практически одинаковый ход температурных зависимостей (рис. 5–6 б). В системах с кварцем реакция диссоциации завершается во всем объеме образца за 6,2 мин. Максимальный температурный градиент составляет 40 К/мм. Несмотря на меньший коэффициент теплопроводности системы без наполнителя, большая в 1,4 раза теплоемкость увеличивает коэффициент температуропроводности и позволяет фронту химической реакции достигнуть центра образца за аналогичное время. Наибольшее время для завершения реакции диссоциации требуется для

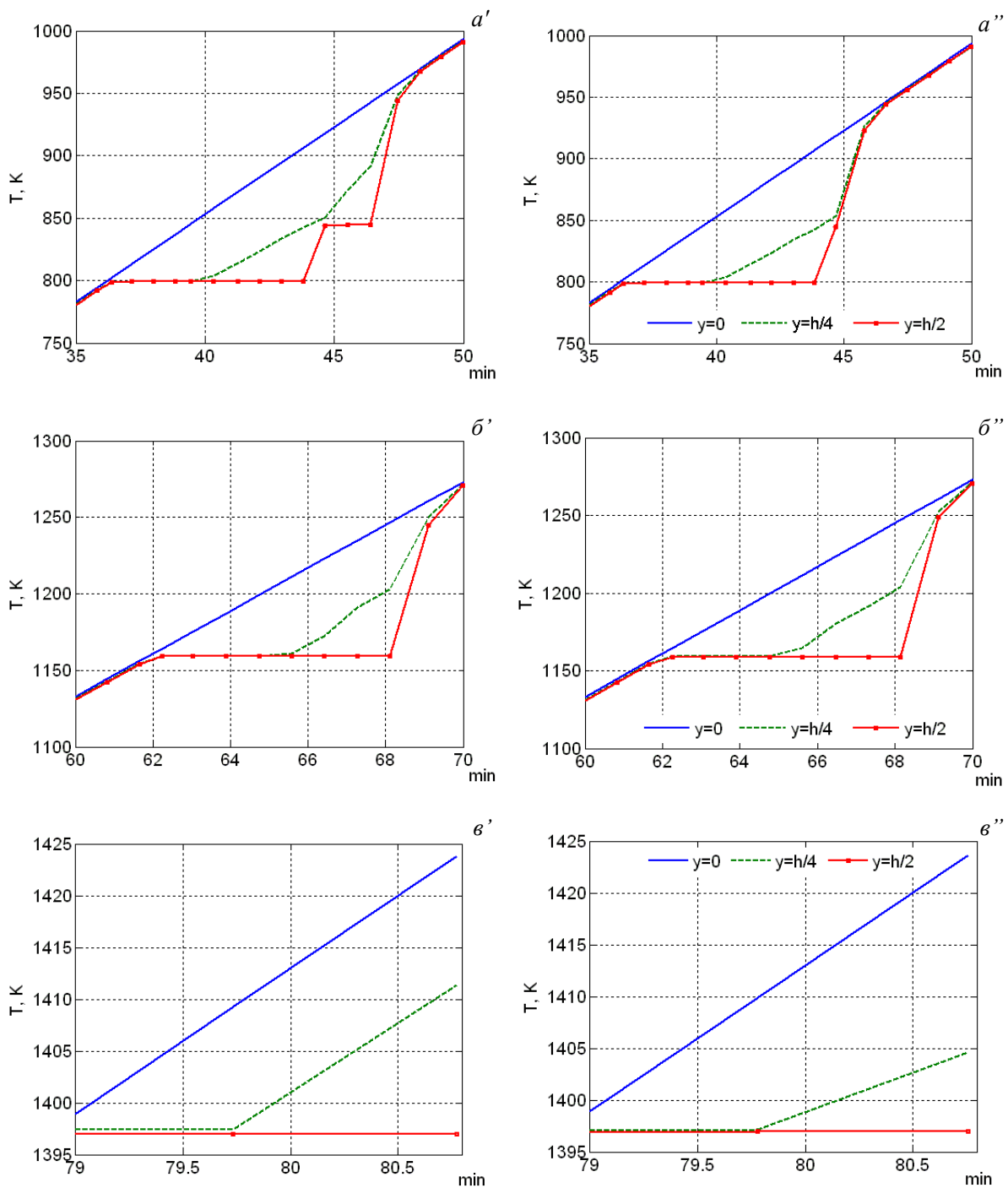


Рис. 5. Изменение температуры в зависимости от времени в системе волластонит – 30% кварцевого песка (') и волластонит – 30% кварцевого стекла (") в течение реакции дегидратации (а), диссоциации (б) и полиморфного превращения волластонита (в).

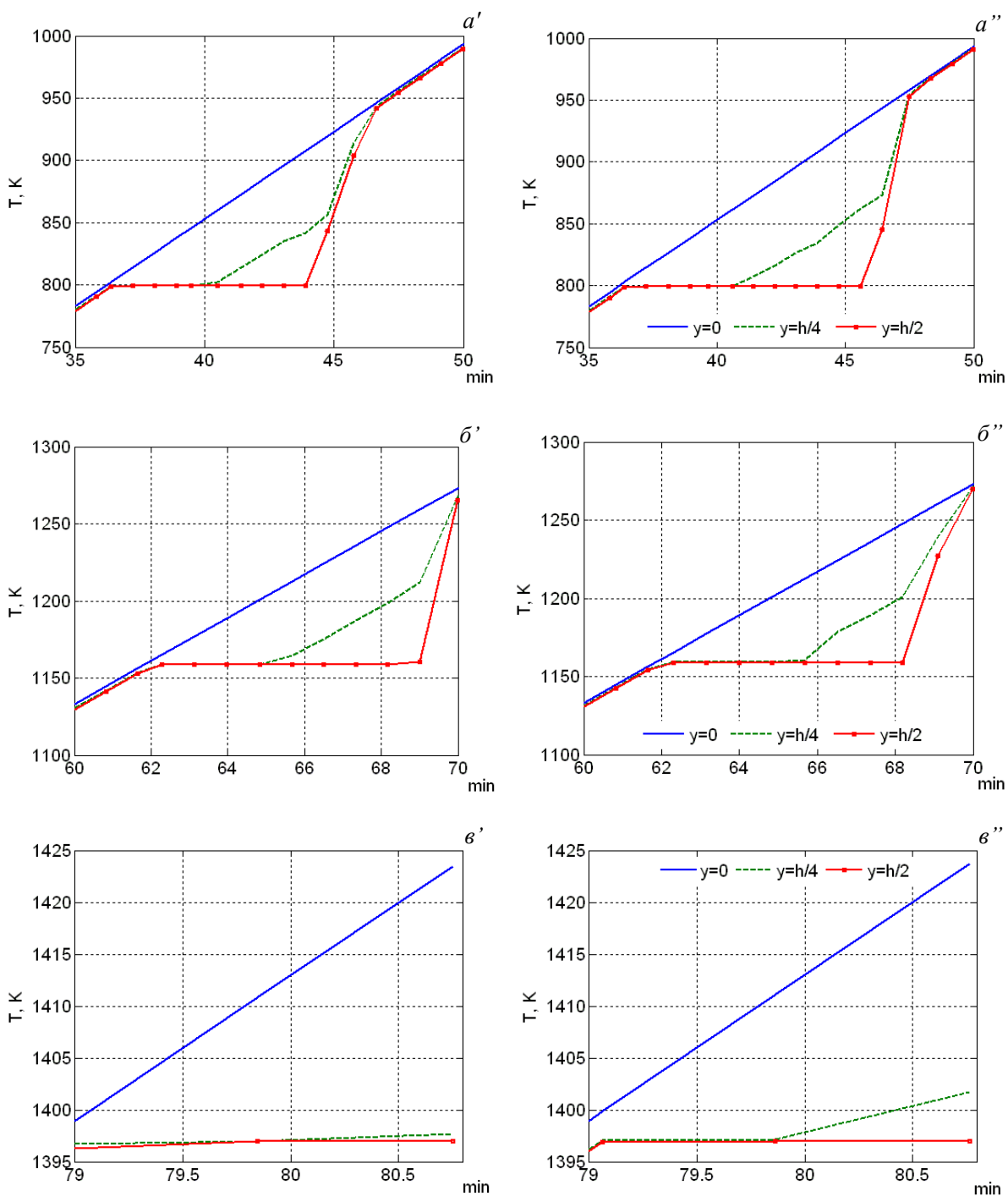


Рис. 6. Изменение температуры в зависимости от времени в системе волластонит – 30% шамота (') и волластонит – 30% глины (без наполнителя) (") в течение реакции дегидратации (а), диссоциации (б) и полиморфного превращения волластонита (в).

системы с шамотом – 7,1 мин, температурный градиент при этом – 50 К/мм.

Полиморфное превращение волластонита, протекающее с поглощением тепла, начинается при 1398 К. Расчет показывает, что к концу обжига (1423 К) реакция не успевает завершиться во всем объеме образца (рис. 5–6 в). Для систем с кварцем и без наполнителя фронт фазового превращения достигает точки $y = h/4$ примерно на 79,8 мин. обжига. При введении шамота дойти до данной точки к концу обжига он не успевает. Полиморфное превращение не создает больших температурных градиентов, равных для кварцевого песка 12 К/мм, стекла – 16 К/мм, шамота – 22 К/мм и без наполнителя – 18 К/мм. Объемная доля α -волластонита при завершении спекания составляет для системы с кварцевым песком 0,991; кварцевым стеклом – 0,866; шамотом – 0,686; без наполнителя – 0,813.

Согласно проводимым расчетам в процессе обжига наибольший градиент температуры и максимальные термические напряжения возникают в системе волластонит – 30% шамота. Это приводит к формированию неоднородной структуры волластонитовой керамики с большим числом крупных извилистых трещин, что подтверждается РЭМ. В системах волластонит – 30% кварцевого песка или стекла меньшие температурные градиенты формируют более однородную нетрещиноватую структуру керамики.

Математическое моделирование процесса спекания пористой волластонитовой керамики показало, что полиморфное превращение волластонита не завершается к окончанию обжига. Степень незавершенности перехода и величина градиентов температуры определяются структурой наполнителя. Наличие температурных градиентов приводит к возникновению термических напряжений, величина и характер

распределений которых определяет степень однородности и микрошероховатости структуры.

Авторы выражают благодарность профессору Э.Б. Кулумбаеву за консультации и помощь в проведении численных расчетов.

Литература

1. *Лыков А.В.* Тепломассообмен: Справ. издание. – М.: Энергия, 1972. – 224 с.
2. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
3. *Кутателадзе С.С.* Основы теории теплообмена. – Новосибирск: Наука, 1970. – 660 с.
4. *Коздоба Л.А.* Методы решения нелинейных задач теплопроводности. – М.: Наука, 1975. – 228 с.
5. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики: Учеб. пособие для ун-тов. – М.: Высшая школа, 1978. – 391 с.
6. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. – М.: Металлургия, 2001. – 668 с.
7. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.Р.* Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
8. *Литовский Е.Я., Пучкевич Н.А.* Теплофизические свойства огнеупоров. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.
9. *Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В.* Расчеты в технологии керамики. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
10. *Самарский А.А.* Введение в численные методы. – М.: Наука, 1987. – 286 с.
11. *Калиткин Н.Н.* Численные методы. – М.: Наука, 1978. – 512 с.
12. *Патанкар С.* Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.
13. *Патанкар С.В.* Численное решение задач теплопроводности и конвективного теплообмена при течении в каналах / Пер. с англ. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 312 с.