

DIFÚZNÍ TEORIE RŮSTU KERAMICKÉHO STŘEPU

PAVEL HRMA

*Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT
166 28 Praha 6, Suchbátarova 5*

Došlo 20. 10. 1977

Difúzní teorie růstu keramického střepu odsáváním vody z keramické suspenze do sádrové formy je zobecněna v tom smyslu, že jsou vzaty v úvahu objemové změny spojené s úbytkem koncentrace vody. Je ukázáno, že tyto změny jsou nezanedbatelné a je nutné k nim přihlížet při vyhodnocování experimentálních výsledků. Teorie je formulována pro koncentračně závislý difúzní koeficient. Pozornost je věnována případu, kdy difúzní koeficient je sice ve střepu a v suspenzi různý, ale uvnitř těchto dvou prostředí na koncentraci nezávislý. Jsou diskutovány možnosti měření difúzního koeficientu a jiných vlastností sledováním kinetiky růstu keramického střepu na rozhraní keramické suspenze a sádrové formy.

ÚVOD

Lití keramické břčky do sádrových forem je důležitá tvarovací technika vhodná zvláště pro výrobky velkých rozměrů a složitých tvarů. Keramická suspenze (břčka) se nalije do suché sádrové formy. Forma odsává z břčky vodu a na rozhraní břčky a sádry se vytvoří souvislá vrstva plastického těsta (střep). Jakmile střep dosáhne požadované tloušťky, přebytečná břčka se vylije, a tím se další růst střepu přeruší.

Břčka je suspenze keramické hmoty ve vodě, v níž jsou rozpuštěny aktivní látky zvané ztekutiva. Klesne-li obsah vody v břčce pod tzv. koagulační koncentraci, přechází břčka v plastické těsto, které má odlišné reologické chování. Ztekutivy lze koagulační koncentraci snížit a tak připravit břčky o vysokém obsahu pevné látky, jejichž odvodněním vzniká střep o nízké vlhkosti.

Růst střepu lze popsat jako difúzní proces. Poněvadž ztekutiva a jiné příměsi jsou přítomny jen v malém množství, lze břčku považovat za binární směs pevné látky a vody.

Tento přístup uplatnil Deeg [1], který řešil jednorozměrný problém se dvěma rozhraními, tj. rozhraním mezi břčkou a střepem a mezi střepem a sádrou, na nichž předpokládal termodynamickou rovnováhu; difúzní koeficienty v každém ze tří prostředí považoval za konstantní. Pozdějšími výzkumy se zjistilo [2], že koncentrace vody na rozhraní mezi břčkou a střepem je spojitou funkcí místa, takže nejde o rozhraní mezi fázemi v termodynamickém smyslu. Na druhé straně Deeg příliš zjednodušil problém tím, že zanedbal objemové změny, které difúzi v keramických systémech nutně doprovázejí. Jejich velikost lze posoudit podle odsátého objemu vody.

V této práci je zachován předpoklad termodynamické rovnováhy na rozhraní se sádrou, takže koncentrace vody v suspenzi je zde nezávislá na čase. Tento předpoklad umožňuje zavést Boltzmannovu substituci [3], jejímž důsledkem je, že tloušťka střepu roste lineárně s odmocninou času bez ohledu na to, jakým způsobem závisí difúzní koeficient na koncentraci.

Na rozdíl od Deegovy teorie je v této práci břčka považována za směs

dvou nestlačitelných složek. Následkem této vnitřní vazby je každá změna koncentrace doprovázena relaxačním tokem, který se vedle difúze podílí na přenosu hmoty. Jak bylo ukázáno v jiné práci [4], je výhodné tento relaxační tok vyjadřovat pomocí rychlosti zprůměrněné přes objem

$$u^0 = Cu_L + (1 - C) u_s, \quad (1)$$

kde C je objemový zlomek vody, u_L je rychlost vody a u_s rychlost pevné složky. Pro u^0 platí

$$u^0 = u_s + (1 - C)^{-1} D \text{ grad } C, \quad (2)$$

$$u^0 = u_L + C^{-1} D \text{ grad } C, \quad (3)$$

$$\text{div } u^0 = 0, \quad (4)$$

kde grad a div značí prostorový gradient a prostorovou divergenci. Výhoda zavedení u^0 záleží v tom, že rovnice kontinuity má tvar (4) a 2. Fickův zákon je ve tvaru

$$\partial_t C + u^0 \cdot \text{grad } C - \text{div } (D \text{ grad } C) = 0, \quad (5)$$

kde t je čas a ∂_t značí prostorovou derivaci podle času.

V následujících dvou paragrafech jsou rovnice (2) až (5) použity pro výpočet koncentračního pole v břečce a ve střepu. Důsledky odvozených vztahů jsou diskutovány v závěrečné části.

Praktický význam difúzní teorie růstu střepu záleží v tom, že tato teorie umožňuje měřit materiálové vlastnosti břečky pomocí jednoduchých experimentů a dosazením získaných výsledků do rovnic (2) až (5) numericky vypočítávat vývoj koncentračního pole ve složitých, ale pro praxi zajímavých případech.

ŘEŠENÍ PRO $D = D(C)$

Hledáme rozdělení koncentrace jako funkci místa a času v keramické směsi, z níž je voda odsávána pórovitou stěnou. Keramická směs je binární a difúzní koeficient je známou funkcí koncentrace, tj. $D = \hat{D}(C)$. Budeme uvažovat situaci, kdy břečku i sádku lze považovat za polonekonečná prostředí oddělená rovinným rozhraním. V čase $t = 0$ je břečka homogenní a má koncentraci C_0 . Rovnovážnou koncentraci na rozhraní se sádkou označíme C_s a koagulační koncentraci C_k . Rovnice (4) a (5) se redukují na

$$\partial_t C + u^0 \partial_x C - \partial_x (D \partial_x C) = 0, \quad (6)$$

$$\partial_x u^0 = 0, \quad (7)$$

kde x je vzdálenost od rozhraní.

Okrajové podmínky jsou

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x > 0, \quad C &= C_0, \\ t > 0, \quad x = 0, \quad C &= C_s, \\ t > 0, \quad x = \infty, \quad C &= C_0, \quad \partial_x C = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Poněvadž rozhraní se sádkou je pro pevnou složku neprostupné,

$$t > 0, \quad x = 0, \quad u_s = 0. \quad (9)$$

Z rovnice (7) plyne, že u^0 nezávisí na x . Spojením (9) a (2) dostaneme

$$u_0(t) = (1 - C_s)^{-1} D_s \partial_x C|_{x=0}, \quad (10)$$

kde

$$D_s = \tilde{D}(C_s).$$

Jak známo [5], rovnici (6), podrobenou podmínkám (8), lze pomocí Boltzmannovy substituce

$$\eta = x/2 \sqrt{D_s t}, \quad (11)$$

převést na obyčejnou diferenciální rovnici, jejímž řešením je $C = \hat{C}(\eta)$.

Dosadíme-li (10) do (6), zavedeme-li substituci (11) a označíme-li

$$\varphi = \frac{1}{2} (1 - C_s)^{-1} C'(0), \quad (12)$$

kde $C'(0) = dC/d\eta|_{\eta=0}$, dostaneme (6) a (8) ve tvaru

$$2(\eta + \varphi) C' + (\Delta C')' = 0, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \eta = 0, \quad C = C_s, \\ \eta = \infty, \quad C = C_0, \quad C' = 0, \end{aligned} \quad (14)$$

kde čárkou je opět označena derivace podle η a $\Delta = D/D_s$.

Formální řešení rovnice (13), splňující podmínky (14), je

$$(C - C_s)/(C_0 - C_s) = \left(\int_0^\eta f(y) dy \right) / \left(\int_0^\infty f(y) dy \right), \quad (15)$$

kde

$$f(y) = \Delta^{-1} \exp \left(- \int_0^y 2\Delta^{-1}(z + \varphi) dz \right) dy.$$

Jelikož Δ je funkcí C , je nutné k výpočtu $C = \hat{C}(\eta)$ užít numerických metod.

Kinetiku růstu střepu určíme pomocí (15) tak, že na levé straně za C dosadíme C_k a za η dosadíme

$$H = X/2(D_s t)^{\frac{1}{2}}, \quad (16)$$

kde X je tloušťka střepu, tj. $x = X$, když $C = C_k$. Z (15) potom dostaneme H jako funkci C_k , C_s a C_0 a funkcionál s argumentem $\Delta(\hat{C}(\eta))$. Abychom mohli určit H , musíme proto nejdříve znát funkci $\hat{C}(\eta)$. Kinetika růstu střepu je pak dána rovnicí (16).

Pro objemový tok odsáté vody $N_{L0} = C_s u_{L0}$, kde $u_{L0} = u_L|_{x=0}$, máme podle (11), (10) a (12)

$$N_{L0} = u^0(t) = \varphi(D_s t)^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

kde φ určíme z (12), tedy opět jako funkci C_k , C_s a C_0 a funkcionál argumentu $\Delta(\hat{C}(\eta))$. Celkové množství Q vody odsáté od počátku do času t vypočteme pomocí (17) ze vztahu

$$Q = \int_0^t N_{L0} dt = 2\varphi(D_s t)^{\frac{1}{2}} = 2N_{L0} t. \quad (18)$$

ŘEŠENÍ PRO KONSTANTNÍ DIFÚZNÍ KOEFICIENTY V BŘEČCE A VE STŘEPU

Abychom dostali funkci $C = \hat{C}(\eta)$ v explicitním tvaru, nahradíme při prvním přiblížení funkci $\hat{D}(C)$ stupňovitou funkcí definovanou

$$\begin{aligned} C \in \langle C_s, C_k \rangle, \quad D &= D_1, \\ C \in \langle C_k, C_0 \rangle, \quad D &= D_2, \end{aligned} \quad (19)$$

kde

$$\begin{aligned} D_1^{-1} &= (C_k - C_s)^{-1} \int_{C_s}^{C_k} \hat{D}(C)^{-1} dC, \\ D_2^{-1} &= (C_0 - C_k)^{-1} \int_{C_k}^{C_0} \hat{D}(C)^{-1} dC. \end{aligned} \quad (20)$$

Vztahy (20) definují D_i pomocí průměrných odporů, nikoli průměrných vodivostí. Tento postup je v souladu s kinetickou teorií a také s empirickým faktem, že v binárních systémech s nestlačitelnými složkami je D^{-1} lineární funkcí koncentrace [6], což v našem případě znamená, že

$$\begin{aligned} C \in \langle C_s, C_k \rangle, \\ D^{-1} &= ((C - C_s)/(C_k - C_s)) D_{k1}^{-1} + ((C_k - C)/(C_k - C_s)) D_s^{-1}, \\ C \in \langle C_k, C_0 \rangle, \\ D^{-1} &= ((C_0 - C)/(C_0 - C_k)) D_{k2}^{-1} + ((C - C_k)/(C_0 - C_k)) D_0^{-1}, \end{aligned} \quad (21)$$

kde

$$D_{k1} = \lim_{C \rightarrow C_k + 0} \hat{D}(C), \quad D_{k2} = \lim_{C \rightarrow C_k - 0} \hat{D}(C) \text{ a } D_0 = \hat{D}(C_0).$$

Po dosazení (21) do (20) dostaneme

$$D_1^{-1} = \frac{1}{2} (D_{k1}^{-1} + D_s^{-1}), \quad D_2^{-1} = \frac{1}{2} (D_0^{-1} + D_{k2}^{-1}). \quad (22)$$

Dosadíme-li (19) do (15) a provedeme-li naznačenou integraci, dostaneme po úpravě výsledek ve tvaru:

$$\begin{aligned} C \leq C_k, (C - C_s)/(C_k - C_s) &= \\ &= (\operatorname{erf}(H_1 \xi + \varphi_1) - \operatorname{erf} \varphi_1) / (\operatorname{erf}(H_1 + \varphi_1) - \operatorname{erf} \varphi_1), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} C \geq C_k, (C_0 - C)/(C_0 - C_k) &= \\ &= \operatorname{erfc}(H_2 \xi + \varphi_2) / \operatorname{erfc}(H_2 + \varphi_2), \end{aligned} \quad (24)$$

kde

$$H_i = X/2(D_i t)^{\frac{1}{2}}, \quad \varphi_i = N_{L0}(t/D_i)^{\frac{1}{2}}, \quad \xi = x/X. \quad (25)$$

Z (12) a (15) dostaneme tyto rovnice pro určení H_i a φ_i :

$$\begin{aligned} (C_k - C_s)/(1 - C_s) &= \pi^{\frac{1}{2}} \varphi_1 \exp \varphi_1^2 (\operatorname{erf}(H_1 + \varphi_1) - \operatorname{erf} \varphi_1), \\ (C_0 - C_k)/(1 - C_s) &= \end{aligned} \quad (26)$$

$$= \pi^{\frac{1}{2}} \varphi_2 \exp \varphi_2^2 \exp((H_2 + \varphi_2)^2 - (H_1 + \varphi_1)^2) \operatorname{erfc}(H_2 + \varphi_2). \quad (27)$$

DISKUSE

V laboratoři můžeme u dané břečky měřit závislosti Q nebo N_{L0} a X na t . Koncentrace C_0 , C_k a C_s mohou být změřeny buď přímo nebo měřením reologických vlastností (C_k) a rovnováhy střep—sádra (C_s). Ze vztahů (25) až (27) mohou být potom vypočteny φ_i , H_i , D_1 a D_2 .

Jsou-li φ_i malá, pak z (26) a (27) plyne:

$$(C_k - C_s)/(1 - C_s) = \pi^{\frac{1}{2}} \varphi_1 \operatorname{erf} H_1, \quad (28)$$

$$(C_0 - C_k)/(1 - C_s) = \pi^{\frac{1}{2}} \varphi_2 \exp(H_2^2 - H_1^2) \operatorname{erfc} H_2. \quad (29)$$

Jsou-li nadto H_i malá, pak vzhledem k (25)

$$D_1 = \kappa \lambda (1 - C_s)/(C_k - C_s), \quad (30)$$

$$((C_0 - C_k)/(1 - C_s)) D_2 - \kappa D_2^{\frac{1}{2}} + \kappa \lambda = 0, \quad (31)$$

kde $\kappa = (\pi t)^{\frac{1}{2}} N_{L0} = \frac{1}{2} Q(\pi/t)^{\frac{1}{2}}$ a $\lambda = X(\pi t)^{\frac{1}{2}}$ jsou konstanty nezávislé na čase.

Rovnice (30) a (31) umožňují rychle odhadnout D_1 a D_2 .

Veličiny C_k , C_s a D_1 lze stanovit i jiným způsobem, např. z kinetiky zatuňování.

Za předpokladu, že $D_1 = D_2 = D$, (26) a (27) se redukuje na

$$(C_0 - C_s)/(1 - C_s) = \pi^{\frac{1}{2}} \varphi \exp \varphi^2 \operatorname{erfc} \varphi, \quad (32)$$

$$(C_0 - C_k)/(C_0 - C_s) = \operatorname{erfc}(H + \varphi)/\operatorname{erfc} \varphi. \quad (33)$$

Spolu s (25)₁ a (25)₂ máme tak systém čtyř rovnic, z nichž můžeme nalézt H , φ , D a jednu z koncentrací C_s nebo C_k .

Je-li φ malé, pak

$$\varphi = \pi^{-\frac{1}{2}} (C_0 - C_s)/(1 - C_s), \quad (34)$$

$$H = \operatorname{erfc}^{-1} ((C_0 - C_k)/(C_0 - C_s)), \quad (35)$$

odkud

$$\kappa = D^{\frac{1}{2}} (C_0 - C_s)/(1 - C_s), \quad (36)$$

$$\lambda/\kappa = 2\pi^{-\frac{1}{2}} ((1 - C_s)/(C_0 - C_s)) \operatorname{erfc}^{-1} ((C_0 - C_k)/(C_0 - C_s)) \approx \approx (1 - C_s)(C_k - C_s)/(C_0 - C_s)^2; \quad (37)$$

vztah (37)₂ platí, je-li H malé. Pomocí (36) můžeme odhadnout C_s a D , změříme-li Q vs. $t^{\frac{1}{2}}$ při dvou hodnotách C_0 . Pomocí (37) pak určíme C_k , změříme-li X vs. $t^{\frac{1}{2}}$. Můžeme tak stanovit všechny neznámé parametry, totiž D , C_k a C_s pouze měřením závislosti Q a X na t .

Závislost Q na t u forem z různých druhů sádry měřili Šatava a Příbylová [8]. Zjistili, že $Q^2 = kt$, kde k roste lineárně s pórovitostí sádry a v závislosti na střední velikosti pórů sádry prochází ostrým maximem. Podle (36) $k = 4((C_0 - C_s)/(1 - C_s))^2 D/\pi$. Poněvadž na C_0 ani na D nemůže mít sádra vliv, má vliv pouze na

$$C_s = (C_0 - (\pi k/4D)^{\frac{1}{2}})/(1 - (\pi k/4D)^{\frac{1}{2}}).$$

Je-li H malé, pak z (35) a (25)₁ plyne, že

$$\lambda = D^{\frac{1}{2}}(C_k - C_s)/(C_0 - C_s); \quad (38)$$

odtud je vidět, proč se vlivem ztekutiv zpomaluje růst střepu. Ztekutiva totiž snižují jak C_k , tak D .

ZÁVĚR

Difúzní teorie růstu střepu umožňuje testovat vhodnost keramických břechek (popř. i sádrových forem) pro technologii lití stanovením materiálových vlastností C_s a C_k a materiálové funkce $\hat{D}(C)$. Při rychlém odhadu stačí změřit závislost Q a X na t , vypočítat x a λ a pomocí (36) až (38) nalézt C_s , C_k a D . Výpočet lze dále zpřesnit pomocí vztahů (28) a (29), popř. (26) a (27), z nichž lze vypočíst D_1 a D_2 . Chceme-li získat funkci $\hat{D}(C)$, musíme změřit C v závislosti na x a t a použít vztahu (15). Známe-li materiálové vlastnosti břechky, můžeme numerickým řešením rovnic (2) až (5) modelovat vývoj koncentračního pole při lití do forem složitých tvarů.

Literatura

- [1] Deeg E.: Ber. Dt. keram. Ges. 30, 129 (1953).
- [2] Dietzel A., Mostetzky H.: Ber. Dt. keram. Ges. 33, 7, 47 (1956).
- [3] Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford 1964.
- [4] Hrma P.: v tisku.
- [5] Slattey J. C.: *Momentum, Energy, and Mass Transfeer in Continua*, § 9.2.1. McGraw-Hill, New York 1972.
- [6] Ashworth J. C., Kee R. D.: Chem. Eng. Sci. 27, 1383 (1972).
- [7] Hrma P.: Sklář a keramik 27, 105 (1977).
- [8] Šatava V., Příbylová Z.: Silikáty 13, 1 (1969).

ДИФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ РОСТА КЕРАМИЧЕСКОГО ЧЕРЕПКА

Павел Грма

Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ, Прага

Керамическое тело (суспензия или насыщенное тесто) считается смесью двух несжимаемых компонентов, иначе говоря воды и твердого вещества (ила), т. е. оно представляет собой идеальную бинарную смесь. Диффузию в такой смеси можно описать уравнениями (1)–(5), где C — объемная доля воды, u_L — скорость воды, u_s — скорость ила и u^0 — усредненная по объему скорость смеси (скорости относятся к подобранным любым образом координатам). Уравнение (5) представляет собой в общем виде 2 закон Фика. Для полубесконечной суспензии, ограниченной поверхностным пределом с гипсом уравнения (4) и (5) упрощаются в уравнения (6) и (7) с граничными условиями (8) и (9); x — расстояние от предела, C_0 — начальная концентрация суспензии и C_s — равновесная концентрация на пределе. Из (2), (7) и (9) следует (10). С помощью подстановки Боцманна (11) и параметра (12) переводится уравнение (6) в уравнение (13), решением которого является (15). Кинетика роста черепка определяется таким образом, что за C подставляют C_k (коагуляционная концентрация) и за η выражение (16), где X — толщина черепка. Отношение (17) определяет объемное течение отсасываемой воды и (18) ее общее количество с начала. Для степенчатой зависимости D от C , дифференцируемой отношением (19) получается решение в виде (23)–(27). Из (26) и (27) можно выразить D_1 и D_2 на основании измерения $X(t)$ и $N_{Lo}(t)$, в то время как отношения (23)

и (24) описывают концентрационное поле. В случае небольшой величины φ_1 получается (28) и (29), для небольших величин φ_1 и H_1 справедливо (30) и (31); эти отношения позволяют без затруднений определить D_1 и D_2 . Для $D_1 = D_2 = D$ получается (32) и (33); в случае небольшого φ справедливо (34)–(37). С помощью выведенных соотношений можно определять D в виде функции C , зная разделение концентраций, или D_1 и D_2 или даже C_s и C_k , зная только угловые коэффициенты зависимостей X и Q от $t^{1/2}$. Полученные параметры можно использовать для численных расчетов с геометрической точки зрения более сложных решений.

THE DIFFUSION THEORY OF CERAMIC BODY GROWTH

Pavel Hřma

*Joint Laboratory for Chemistry and Technology of Silicates,
Czechoslovak Academy of Sciences and the Institute of Chemical Technology, Prague*

A ceramic suspension or saturated paste is considered as a mixture of two incompressible components, namely water and solid (clay), i.e. as an ideal binary mixture. Diffusion in such a mixture can be described by equations (1) to (5), where C is the volume fraction of water, u_L is the velocity of water, u_s is the velocity of solid, and w^0 is the volume averaged velocity of the mixture (the velocities are related to an arbitrarily chosen reference frame). Equation (5) is the generalized 2nd Fick's law. For a semi-infinite suspension bounded by a planar boundary with gypsum, equations (4) and (5) are reduced to equations (6) and (7) with boundary conditions (8) and (9); x is the distance from the boundary, C_0 and C_s are the initial and the boundary (equilibrium) volume fraction of water. Equations (2), (7) and (9) yield equation (10). Using Boltzmann's substitution (11) and parameter (12) equation (6) can be transformed into (13) which yields solution (15). The body growth kinetics may be determined by substituting C_k (coagulation concentration) for C , and expression (16) for η where X is the body thickness. Relation (17) specifies the velocity of water at the boundary, N_{L0} , and (18) its total amount since the beginning, Q . The step-shaped relationship of D vs. C defined by relation (19) yields solutions in the forms of (23) to (27). Expressions (26) and (27) allow to calculate D_1 and D_2 on the basis of the experimentally determinable functions $X(t)$ and $N_{L0}(t)$ while relations (23) and (24) describe the concentration field. Expressions (28) and (29) hold for small values of φ_1 while (30) and (31) hold for small values of both φ_1 and H_1 ; these relations permit D_1 and D_2 to be determined readily. Equations (32) and (33) hold for $D_1 = D_2 = D$; with small φ , equations (34) to (37) are valid. The derived relations allow to determine D as a function of C when measuring the concentration distribution or D_1 and D_2 , or possibly also C_s and C_k when knowing only the slopes of the X and Q vs. $t^{1/2}$. The parameters obtained may be utilized for numerical calculations of geometrically more complex cases.