

УДК 621.930.790.41

© Повстяна Ю.С.\*

**ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІНИ  
ХАРАКТЕРИСТИК ТІЛ ПРИ СВС СПІКАННІ ДО ВИГОТОВЛЕННЯ  
ПОРИСТИХ КЕРАМІЧНИХ ФІЛЬТРІВ**

*Шляхом математичного моделювання у роботі досліджено зміну об'ємної частки сполучної речовини та нормованого тиску у процесі СВС спікання у керамічному тілі. Отримані теоретичні розрахунки були використані при експериментальному виготовленні зразків пористих керамічних тіл, отриманих на основі окалини сталі 18Х2Н4МА та природного мінералу – сапоніту. Математичне обґрунтування процесу СВС дало можливість уникнути утворення у керамічних тілах тріщин та зон викришування.*

**Ключові слова:** окалина, сапоніт, пориста кераміка, СВС спікання.

*Повстяная Ю.С. Использование математического моделирования изменения характеристик тел при СВС спекании для изготовления пористых керамических фильтров. Путем математического моделирования в работе исследованы изменение объемной доли связующего вещества и нормированного давления в процессе СВС спекания в керамическом теле. Полученные теоретические расчеты были использованы при экспериментальном изготовлении образцов пористых керамических тел, полученных на основе окалина стали 18Х2Н4МА и природного минерала – сапонита. Математическое обоснование процесса СВС позволило избежать образования в керамических телах трещин и зон выкрошивания.*

**Ключевые слова:** окалина, сапонит, пористая керамика, СВС спекание.

*Y.S. Povstyana. Using mathematical modelling of the changes in the characteristics of the bodies during SHS-process for porous ceramic filters manufacture. Porous ceramic materials possess great lifetime, high mechanical strength, are resistant to household effects and easy to use. The binder volume fraction and normalized pressure as a function of the temperature in the SHS process in the ceramic body have been studied in this work. Basing on theoretical calculations the temperature range of the binder burnout has been determined. The theoretical results can be used to predict and obtain porous ceramic filters with predetermined characteristics. The theoretical calculations were used in the manufacture of experimental samples of porous ceramic bodies obtained on the basis of 18H2N4MA steel scale and the saponite. Pressing in a hydraulic press was used to manufacture ceramic pieces. Unilateral press mould made of stainless steel was used to form the samples. Pressing was carried out in the pressure range of 10-25 MPa. The resulting pieces were formed in cylinders of 30mm in diameter and 40 mm height. Sintering of the samples was conducted in the modernized reactor for the SHS process. Mathematical justification of SHS process made it possible to avoid the formation of cracks in the ceramic bodies and crumble areas.*

**Keywords:** scale, saponite, porous ceramics, SHS-process.

**Постановка проблеми.** Фільтри, що виготовлені з пористої кераміки, характеризуються чималим терміном експлуатації, стійкістю до побутових впливів та зміни температур, високою механічною міцністю, простотою в застосуванні, низькою вартістю. Усе це відкриває широкі можливості для застосування таких видів фільтрів при механічній очистці стічних вод, технічних рідин та ін.

Однією з перспективних технологій виготовлення таких фільтрів є метод СВС (самопоширювальний високотемпературний синтез). Така цікавість обумовлена, перш за все, можливістю отримання матеріалів у складних композиціях, що не дозволяють отримувати цільові про-

\* асистент, Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, [yuliapovstyana@ukr.net](mailto:yuliapovstyana@ukr.net)

дукти іншими технологічними процесами, оперативністю проведення експериментів щодо створення матеріалів, забезпеченні модифікування структури і фазового складу продукту, а, отже, і комплексу структурних і структурно залежних властивостей. Немалу роль при виборі такого методу спікання відіграє невеликий час спікання та малі затрати за рахунок проходження металотермічної реакції.

При дослідженні міцності керамічних фільтрів, що виготовляються шляхом СВС, слід велику увагу звернути на процес спікання таких тіл. При цьому необхідно детально вивчити вплив температури на кількість та швидкість вигорання сполучної речовини, наростання нормованого тиску у процесі синтезу. При великій швидкості лінійного нагріву у керамічному тілі в наслідок різкого зростання температури можливе порушення зчеплення у його структурі. Нехтування зазначеними факторами може призвести до появи таких дефектів, як тріщини та викришування.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Питання прогнозування поведінки керамічних пористих тіл у процесі спікання досліджено невеликою кількістю авторів, що пов'язано зі складністю такого класу задач та необхідністю врахування великої кількості параметрів СВС процесу.

У роботі [1] описано модель руйнування керамічних матеріалів, яка враховує їх неоднорідність та пористість. Тут вважається, що пори виступають в ролі концентраторів напружень, при цьому є можливість врахування їх розмірів, геометричної форми та орієнтації відносно напрямку дії найбільших розтягуючих напружень.

У праці [2] досліджено залежність фізико-механічних і теплофізичних властивостей пористих керамічних матеріалів від їх макроструктури. Визначені типи структур, види та дисперсність пороутворюючих добавок, які забезпечують необхідні експлуатаційні властивості матеріалів. Встановлені технологічні фактори, які дозволяють спрямовано регулювати пористу структуру керамічних матеріалів та їх властивості.

У роботі [3] представлена технологія отримання керамічних цеолітовмісних адсорбентів з неорганічною алюмосилікатною зв'язкою. Тут також встановлено оптимальні умови модифікації зв'язків в напрямку підвищення міцності та порових характеристик.

Результати, отримані у роботах T.V. Lee, S.R. Beck [4], S.J. Lombardo, Z.C. Feng, [5-7], ґрунтуються на висновках теоретичних розрахунків та експериментальних даних. Дослідження зміни об'ємної частки сполучної речовини в процесі СВС проводилося для випадку лінійної швидкості нагріву.

Для пресування з відкритими порами найбільші нормальні напруження локалізуються поблизу центру неспеченого тіла, що збігається із розташуванням зони високого тиску.

У [8] проведено теоретичне дослідження поведінки тіл, виготовлених з пористої кераміки шляхом СВС спікання на основі математичних моделей, що враховують силу взаємодії між частинками тіла для випадку низькотемпературних режимів спікання.

**Метою статті** є прогнозування поведінки заготовок керамічних фільтрів при процесі спікання та вибір оптимального температурного режиму СВС процесу. Дана мета у роботі вирішена шляхом математичного моделювання залежності об'ємної частки сполучної речовини та нормованого тиску у тілі-заготовці від температури процесу. На основі числових розрахунків вибрано температурний діапазон спікання керамічних фільтрів та проведено виготовлення експериментальних зразків.

**Виклад основного матеріалу.** Для прогнозування поведінки керамічних фільтрів-заготовок у процесі СВС спікання та розрахунку відповідного температурного діапазону дослідимо зміну їх характеристик зі зміною температури.

Швидкість зменшення сполучної речовини  $\nu$  може бути представлена у вигляді:

$$\nu = -\frac{d\varepsilon_b}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \varepsilon_b, \quad (1)$$

де  $t$  – час;  $A$  – передекспоненціальна стала;  $E$  – енергія активації;  $T$  – температура;  $R$  – газова стала,  $\varepsilon_b$  – об'ємна частка сполучної речовини.

Розв'язок рівняння (1) для лінійної швидкості нагріву  $\beta$  можна записати у вигляді [4]:

$$\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_{b0}} = e^{-\frac{A}{\beta} \left( \frac{RT^2}{E+2RT} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{RT_0^2}{E+2RT_0} e^{-\frac{E}{RT_0}} \right)}, \quad (2)$$

де  $\varepsilon_{b0}$  – початкова об'ємна частка сполучної речовини;  $T_0$  – початкова температура. При СВС нагріві нормований тиск у центрі неспеченого тіла  $\left(\frac{P}{P_0}\right)_0$  визначається [5]:

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_0 \approx \sqrt{1 + 0,84 \frac{L_1^2}{2\rho_0^2 \cdot \kappa_1} \cdot \frac{\mu}{R} \cdot \frac{T}{T_0^2} \cdot \frac{\nu \cdot \rho_b}{M} \cdot \frac{1}{1 + \aleph^2 + \aleph^{-2}}}, \quad (3)$$

де  $\aleph = \frac{W}{H}$ ,  $W = \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}} \cdot \frac{L_2}{L_1}$ ,  $H = \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_3}} \cdot \frac{L_3}{L_1}$  – безрозмірні довжини. Проникність  $\kappa$  тіла береться, як для випадку анізотропного, та задається в напрямку кожної з осей у вигляді:

$$\kappa_i = \frac{\varepsilon^2}{k(1 - \varepsilon^2)S^2},$$

де  $\varepsilon$  – пористість;  $S$  – питома поверхня, що є відношенням загальної поверхні пористого тіла до його об'єму;  $k$  – стала. Об'ємні частки сполучної речовини  $\varepsilon_b$  пор  $\varepsilon$  та кераміки  $\varepsilon_c$  пов'язані:

$$\varepsilon_b + \varepsilon + \varepsilon_c = 1.$$

Рівність (3) зручно записати також у вигляді:

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_0 = \sqrt{1 + G \frac{\nu \cdot T}{\kappa_1}}, \quad (4)$$

де величина  $G$  визначається:

$$G = 0,84 \frac{L_1^2}{2\rho_0^2} \cdot \frac{\mu}{R} \cdot \frac{T}{T_0^2} \cdot \frac{\rho_b}{M} \cdot \frac{1}{1 + \aleph^2 + \aleph^{-2}},$$

причому  $M$  є молекулярною масою, що залежить від виду газу,  $\rho$  – густина, індекси  $b$  і  $\theta$  позначають зв'язуючі та початкові умови газу в реакторі, відповідно.

Рівняння (3) можна також використовувати для визначення граничного значення тиску  $P_t$ , при якому відбувається «руйнування» тіла: утворення у ньому дефектів, що спричиняють неможливість його подальшого застосування, або при якому подальше термічне випалювання зв'язуючої речовини буде неможливим. Для цього його слід записати у вигляді:

$$P_t = \sqrt{1 + G \frac{\nu_f \cdot T_f}{\kappa_{1f}}},$$

де індекс  $f$  позначає значення відповідних величин при температурі «руйнування». Мінімальний час циклу випалювання,  $t^*$ , отримується на основі принципів варіаційного числення, як описано в [6, 7], шляхом перетворення та інтегрування рівняння (1):

$$t^* = \int_0^{\varepsilon_{b0}} \frac{d\varepsilon_b}{\nu}.$$

Дослідимо спочатку на основі формули (1) зміну об'ємної частки сполучної речовини у процесі випалювання. Результати числового моделювання наведені на рис. 1. Дослідження проводилися для діапазону температур від 300 К до 2000К. Оскільки числові розрахунки, результати яких отримані раніше, показали, що збільшення температури при змішуванні компонент у процесі формування тіла-заготовки призводить до зменшення його міцності при спресуванні, тому у якості початкової температури вибрано кімнатну температуру – 27°C.

Розрахунки, результати яких наведені на рис. 1, проводилися для наступних значень величини енергії активації:  $E=191$  кДж/моль (крива 1),  $E=202$  кДж/моль (крива 2),  $E=210$  кДж/моль (крива 3). При числовому моделюванні лінійна швидкість нагріву  $\beta$  приймалася рівною 12-13 К/хв.

З рис. 1 видно, що при температурі від 300 К до 1300 К у тілі відбувається нагрівання, а сам процес спікання (вигорання сполучної речовини) відбувається при температурі 1300 К до 2000 К. При цьому слід враховувати також і час спікання, щоб контролювати процес утворення пор у тілі.

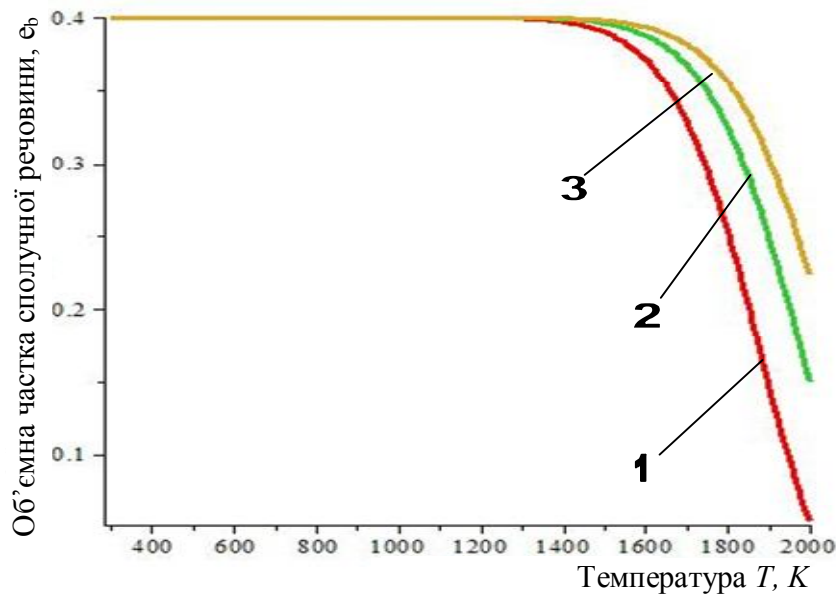


Рис. 1 – Залежність об'ємної частки сполучної речовини від температури спікання у керамічному тілі

Результати, наведені на рис. 1, також свідчать про те, що при збільшенні енергії активації зменшується частка сполучної речовини, що вигорає. У першому випадку (крива 1) вигорання починається при температурі 1330 К і до температури 2000 К відбудеться практично повне вигорання сполучної речовини. Для другого випадку (крива 2) вигорання починається при температурі 1410 К, та при температурі 2000 К у тілі залишиться об'ємна частка сполучної речовини близько 0,15. Для випадку, коли енергія активації становить 210 кДж/моль (крива 3), вигорання починається при температурі 1440 К. При температурі 2000 К у тілі залишиться об'ємна частка сполучної речовини 0,22.

Зазначимо, що величина об'ємної частки сполучної речовини, яка залишається у тілі в процесі спікання, впливає на пористість керамічного тіла та його міцність. Тому, контролюючи величину енергії активації, можна з наперед заданою точністю спрогнозувати та отримати пористі керамічні фільтри з прогнозованими характеристиками.

На основі формули (4) при СВС циклові нагріву визначимо нормований тиск у центрі керамічного тіла. Розрахунки, результати яких наведені на рис. 2, виконаємо для випадків, коли величина енергії активації становить:  $E=191$  кДж/моль (крива 1),  $E=202$  кДж/моль (крива 2),  $E=210$  кДж/моль (крива 3). При розрахунках враховувалося:  $P_0 = 0,1$  МПа,  $T_0 = 300$  К,  $M = 0,104$  кг/моль,  $\mu = 2,5 \times 10^{-5}$  Па·с,  $S = 116,67$  м<sup>-1</sup>,  $k = 430$ ,  $\rho_b = 1000$  кг/м<sup>3</sup>,  $\varepsilon_c = 0,4$ ;  $\varepsilon_{bo} = 0,4$ ;  $\varepsilon_o = 0,2$ ;  $\rho_o = 47,00$  моль/м<sup>3</sup>,  $A = 1,7 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>.

Математичне моделювання було проведено для тіла циліндричної форми з діаметром 40 мм та висотою 30 мм.

З рис. 2 видно, що тиск у тілі починає зростати при температурі 1330 К (крива 1), 1410 К (крива 2) та 1440 К (крива 3) за рахунок підвищення швидкості розкладання сполучної речовини, потім проходить через максимум, а далі спадає. Це відбувається за рахунок того, що для розкладання сполучної речовини є більш вільний простір, який створюється при вигоранні, а ніж у тілі до випалювання. При зростанні енергії активації відбувається зміщення температурного діапазону, при якому здійснюється вигорання сполучної речовини у сторону більших температур. Крім того, числові розрахунки показали, що вибрані параметри СВС нагріву та відповідні розміри тіла при заданих значеннях характеристик циклу не призведуть до його руйнування чи утворення у ньому дефектів.

Отримані теоретичні розрахунки були використані для експериментального виготовлення зразків керамічних фільтрів шляхом СВС.

Для виготовлення керамічних заготовок використовувався метод пресування на гідравлічному пресі моделі ПСУ-125. Для формування зразків була використана прес-форма для одно-

стороннього пресування, виготовлена із нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Пресування здійснювалось в діапазоні тисків 10–25 МПа. Отримані заготовки мали циліндричну форму Ø 30 та висотою 40 мм (рис. 3).

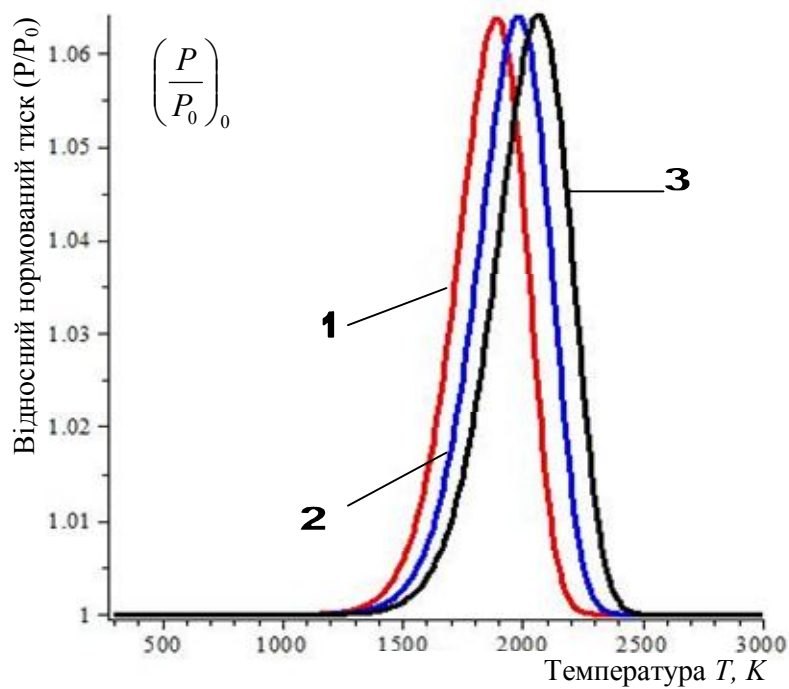


Рис. 2 – Зміна нормованого тиску у тілі у процесі СВС спікання

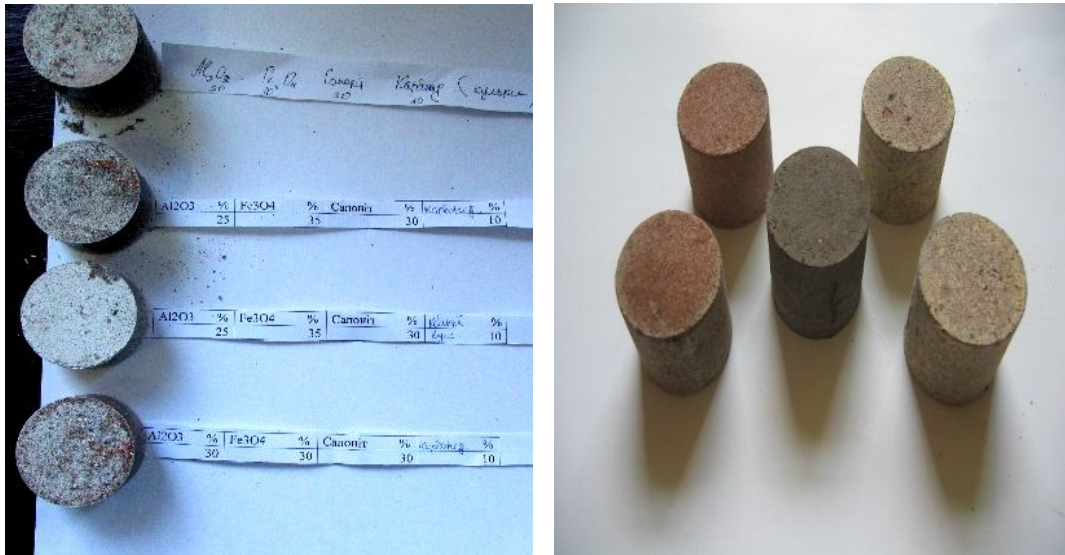


Рис. 3 – Загальний вигляд дослідних зразків-заготовок

Спікання зразків проводилось у модернізованому реакторі для проведення само поширювального високотемпературного синтезу (рис. 4), розробленому науковцями Луцького НТУ.

Реактор виконаний у вигляді термоізолюваної ємності, із роз'ємною кришкою 2, яка дозволяє ставити зразки на підковоподібну підложку 7 всередині реактора. В кришку вмонтований клапан 5, який складається з корпусу, пружини 4 і регулювальної гайки 3. Клапан 5 служить запобіжником у випадку вибухонебезпечної ситуації. Корпус реактора 1 виготовлений з нержавіючої сталі і розміщений на стійках 14. Зразок 6, який знаходиться на підковоподібній підложці 7, нагрівається за допомогою вольфрамових спіралей 8. Вольфрамові спіралі 8

під'єднані до блоку живлення. Фронт горіння розповсюджується від низу зразка 6 до протилежного боку. Температура нагрівання зразка 6 контролюється за допомогою вольфрамрентієвих термопар 9, 10, підключених до комп'ютера через аналого-цифровий перетворювач. До термоізованої ємності приєднано балон з воднем для забезпечення захисту поверхні зразка від процесу окислення. Через штуцери 12 і 13 приєднано балони із аргоном та азотом. З одної із бокових сторін розміщено вікно спостереження, в яке вмонтовано кварцове скло 11. Спостереження за процесом горіння здійснюється за допомогою камери. Камера під'єднана до комп'ютера, за допомогою якого на основі комп'ютерних програм будуються графічні залежності: поширення хвилі горіння у дослідному зразку, зміна температури від часу.

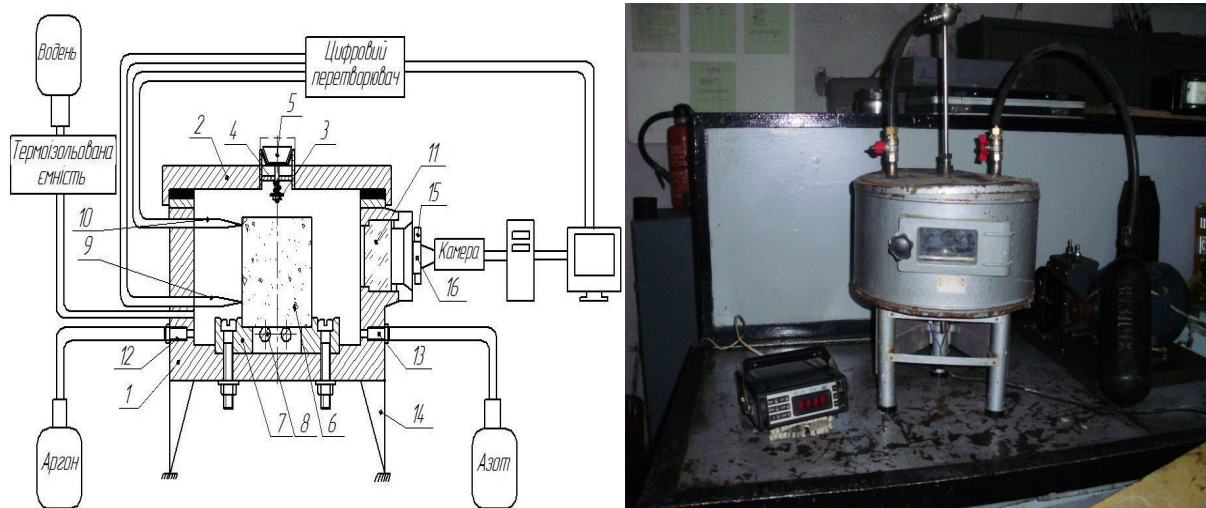


Рис. 4 – Модернізований реактор для проведення самопоширюючого високотемпературного синтезу

Така конструкція реактора дозволяє отримувати зразки з мінімальними затратами енергії при максимально можливій продуктивності. Для максимального контролю за ходом СВС процесу в реакторі встановлено 2 термопар, зверху та знизу дослідного зразка. Таке розташування термопар дозволяє контролювати швидкість поширення хвилі горіння та рівномірність спікання на всіх етапах.

З врахуванням теоретичних розрахунків температурних діапазонів спікання було виготовлено керамічні пористі зразки (рис. 5). Математичне обґрунтування процесу СВС синтезу дало можливість уникнути утворення у керамічних тілах тріщин та зон викришування.



Рис. 5 – Дослідні зразки спечена в режимі СВС

### Висновки

У роботі на основі математичного моделювання процесу СВС для виготовлення пористих керамічних тіл визначено температурні діапазони вказаного процесу. Математично досліджено зміну внутрішнього тиску у тілі при процесі СВС спікання.

Математичне обґрунтування процесу СВС дало можливість уникнути утворення у керамічних тілах тріщин та зон викришування при їх експериментальному виготовленні. Пористість отриманих керамічних тіл відповідала результатам теоретичних розрахунків.

**Список використаних джерел:**

1. Алексюк М.М. Метод прогнозирования прочности пористой керамики / М.М. Алексюк // Проблемы прочности. – 2001. – № 2. – С. 130-136.
2. Технологічні способи регулювання пористої структури і властивостей конструкційно-теплоізоляційних керамічних матеріалів / Л.П. Шукіна, В.В. Цовма, Я.О. Галушка, Л.О. Міхєнко // Технологии пищевой, легкой и химической промышленности. – 2015. – № 6/4(26). – С. 51-55.
3. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів. / І.В. Солоха, Я.І. Вахула, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – 4/8 (64). – С. 48-55.
4. Lee T.V. A new integral approximation formula for kinetic analysis of nonisothermal TGA data/ T.V. Lee, S.R. Beck // AIChE J. – 1984. – Vol. 30. – P. 517-519.
5. Lombardo S.J. Pressure Distribution during Binder Burnout in Three Dimensional Porous Ceramic Bodies with Anisotropic Permeability / S.J. Lombardo, Z.C. Feng // J. Mat. Res. – 2002. – Vol. 17. – P. 1434-1440.
6. Lombardo S.J. Determination of the Minimum Time for Binder Removal and Optimum Geometry for Three-Dimensional Porous Green Bodies / S.J. Lombardo, Z.C. Feng // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86. – P. 2087-2092.
7. Lombardo S.J. Analytic Method for the Minimum Time for Binder Removal from Three-Dimensional Porous Green Bodies / S.J. Lombardo, Z.C. Feng // J. Mat. Res. – 2003. – Vol. 18. – P. 2717-2723.
8. Sachanandani R. Modeling of green body strength, internal pressure, and stress in porous ceramic bodies during thermal debinding / R. Sachanandani, S.J. Lombardo // Journal of Ceramic Processing Research. – 2011. – Vol. 12. – № 1. – P. 5-11.

**Bibliography:**

1. Aleksyuk M.M. Prediction method of porous ceramics strength / M.M. Aleksyuk // Problems of strength. – 2001. – № 2. – P. 130-136. (Rus.)
2. Technological methods of control of the porous structure and properties of structurally-insulating ceramic materials / L.P. Shchukina, V.V. Tsovma, Ja.O. Galushka, L.O. Miheyenko // Technology of the food, light and chemical industries. – 2015. – № 6/4(26). – P. 51-55. (Ukr.)
3. Technological aspects obtain ceramic adsorbents based on synthetic zeolites / I.V. Solokha, Y.I. Vahula, M.G. Pona, A.I. Chverenchuk // Eastern European advanced technology magazine. – 2013. – 4/8 (64). – С. 48-55. (Ukr.)
4. Lee T.V. A new integral approximation formula for kinetic analysis of nonisothermal TGA data/ T.V. Lee, S.R. Beck // AIChE J. – 1984. – Vol. 30. – P. 517-519.
5. Lombardo S.J. Pressure Distribution during Binder Burnout in Three Dimensional Porous Ceramic Bodies with Anisotropic Permeability / S.J. Lombardo, Z.C. Feng // J. Mat. Res. – 2002. – Vol. 17. – P. 1434-1440.
6. Lombardo S.J. Determination of the Minimum Time for Binder Removal and Optimum Geometry for Three-Dimensional Porous Green Bodies / S.J. Lombardo, Z.C. Feng // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86. – P. 2087-2092.
7. Lombardo S.J. Analytic Method for the Minimum Time for Binder Removal from Three-Dimensional Porous Green Bodies / S.J. Lombardo, Z.C. Feng // J. Mat. Res. – 2003. – Vol. 18. – P. 2717-2723.
8. Sachanandani R. Modeling of green body strength, internal pressure, and stress in porous ceramic bodies during thermal debinding / R. Sachanandani, S.J. Lombardo // Journal of Ceramic Processing Research. – 2011. – Vol. 12. – № 1. – P. 5-11.

Рецензент: І.Є. Андрушак  
д-р техн. наук, проф., Луцький НТУ

Стаття надійшла 27.04.2016