

## PŘENOS VODY V NASYCENÉM KERAMICKÉM TĚLESE S NASYCENÝM A NENASYCENÝM POVRCHEM

JIŘÍ HAVRDA, FRANTIŠEK OUJÍŘÍ

*Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

Došlo 2. 2. 1981

*Přenos vody v nasyceném keramickém tělese byl studován v systémech, ve kterých bylo rozhraní mezi nasyceným tělesem a okolím buď nasycené, nebo nenasycené. Na studium byla aplikována metoda difúzního páru a metoda sušení při kvazistacionárním režimu. Bylo zjištěno, že difúzní koeficient v nasyceném tělese je nezávislý na vlhkosti a v systému s nasyceným rozhraním je o řád nižší než v případě nenasyceného rozhraní.*

### ÚVOD

Přenos vody v nasycené keramické směsi je základním dějem v řadě technologických operací při výrobě keramiky tzv. plastickým postupem. Vodou nasycenou keramickou směsí se rozumí binární směs tvořená pevnou fází (keramický materiál) a kapalnou fází (voda), bez přítomnosti plynné fáze (vzduch). Tento charakter si směs zachovává od přípravy až po sušení konstantní rychlostí. Přenos vody v nasycené keramické směsi lze považovat za difúzi v binární směsi dvou nestlačitelných složek [1]. Při různých situacích, určených okrajovými podmínkami, lze tento proces popsat, známe-li příslušný difúzní koeficient jako funkci teploty, vlhkosti a dalších proměnných, jako jsou obsah plastické složky, přídavek ztekutiva, zrnitost apod. Je proto nutné vypracovat jednoduché a spolehlivé metody pro jeho měření. Při hledání takových metod se však vyskytly nečekané potíže. Metodou difúzního páru byly totiž soustavně měřeny hodnoty  $D$  za jinak stejných podmínek o řád menší než metodami založenými na sušení nebo odsávání vody sádrovým blokem [2]. Tento rozdíl mohl být způsoben termodifúzí vyvolanou malými změnami teploty na volném povrchu způsobenými odpařováním nebo barodifúzí vyvolanou kapilárním sáním v meniscích na volném povrchu. Termodifúzi lze vyloučit, neboť její příspěvek je zanedbatelný [3]. Zbývá tedy kapilární barodifúze jako jediné vysvětlení.

Existují dva typy povrchů nasycených keramických těles, a to povrchy vodou nasycené a nenasycené, resp. nasycená a nenasycená rozhraní. Nasycená jsou izolovaná rozhraní nebo rozhraní mezi dvěma nasycenými tělesy. V technologické praxi se taková rozhraní vyskytují při homogenizačních operacích, jako je odležení směsi po kalolisování nebo její hnětení ve šnekových lisech [4]. Nenasycená jsou rozhraní nasyceného tělesa s nenasyceným tělesem nebo okolní atmosférou. Taková rozhraní se vyskytují při zatuhování keramické směsi na sádrovém bloku [5] a při sušení [6]. Pojem nenasycené rozhraní je matematická idealizace. Ve skutečnosti jde o nenasycenou kapilární zónu. Tato zóna je přítomna i v povrchové vrstvě sušeného tělesa při kvazistacionárním režimu a její existenci lze experimentálně dokázat [10]. Rozdíl mezi metodami při měření  $D$  byl právě v charakteru rozhraní. V případě difúzního páru šlo o nasycené rozhraní, v případě sušení nebo odsávání šlo o nenasycené rozhraní.

Cílem této práce je experimentálně doložit vliv stavu povrchu nasyceného keramického tělesa na mechanismus difúze vody uvnitř tohoto tělesa. K tomu byla zvolena tato tři různá experimentální uspořádání:

- 1a — difúzní pár složený ze dvou nasycených těles o různých vlhkostech,
- 1b — difúzní pár složený z jednoho tělesa nasyceného a druhého nenasyčeného,
- 2 — nasycené keramické těleso s volným povrchem, na kterém se voda odpařuje konstantní rychlostí (kvazistacionární sušení).

Metoda (1b) byla zvolena proto, že jde o stejné uspořádání jako při metodě (1a), avšak s tím rozdílem, že při metodě (1a) je rozhraní nasycené, kdežto při metodě (1b) je rozhraní nenasyčené. Tím se vyloučí další faktory, které by mohly ovlivnit rozdíl výsledků mezi značně odlišnými metodami (1a) a (2). Očekávali jsme, že:

- 1. při uspořádání (1b) bude difúzní koeficient opět nezávislý na vlhkosti jako při uspořádání (1a) a (2), a že
- 2. naměřený difúzní koeficient bude stejný jako při sušení, tj. uspořádání (2), a tedy o řád vyšší než při uspořádání (1a).

## TEORIE

Při analýze přenosu vody v nasycené keramické směsi je výhodné vyjadřovat vlhkost jako objemový podíl kapaliny ve směsi tj.  $C = (1 + (\rho_L/\rho_S)W^{-1})^{-1}$ , kde  $\rho_L$  je hustota čisté kapalné složky,  $\rho_S$  je hustota kompaktního suchého materiálu a  $W$  je absolutní vlhkost, tj. poměr hmotností kapalné a pevné složky. I když situace je zjednodušena tím, že obě složky jsou nestlačitelné a mají tedy konstantní měrný parciální objem, komplikace mohou způsobit tyto dvě okolnosti:

1. Protože parciální měrný objem obou složek je různý, dochází při difúzi k objemovým změnám směsi. Tyto změny jsou kompenzovány jejím pohybem, tzv. relaxačním tokem;

2. Hnačí silou difúze je rozdíl mezi lokální vlhkostí  $C$  a lokální rovnovážnou vlhkostí  $C_E$ , která je obecně funkcí místa a času.

Neuniformita rovnovážné vlhkosti se uplatňuje např. při iontové výměně, kdy se struktura jílové složky může měnit s místem a časem [7].

Diferenciální rovnice pro vlhkostní pole, která respektuje obě tyto okolnosti, má tvar [1]:

$$\partial_\tau C + \mathbf{u} \text{grad} C = \text{div}(D \text{grad}(C - C_E)), \quad (1)$$

kde  $\partial_\tau$  je označení derivace podle času,  $\mathbf{u}$  je objemově zprůměrněná rychlost směsi (tj. rychlost relaxačního toku) a  $D = D(C, T, X_i)$  je difúzní koeficient který je funkcí vlhkosti, teploty a dalších proměnných označených souhrnně  $X_i$ .

Je-li difúze jednorozměrná, pak lze dokázat, že následkem nestlačitelnosti složek lze vždy položit  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ . Je-li současně struktura pevné složky homogenní, pak  $C_E = \text{konst.}$  a rovnice (1) se zjednoduší na klasický 2. Fickův zákon:

$$\partial C / \partial \tau = \partial(D \partial C / \partial x) / \partial x, \quad (2)$$

kde  $x$  je souřadnice ve směru difúze. Tato rovnice se vztahuje na případ izotermního difúzního páru za předpokladu, že nedochází k příčné kontrakci nebo expanzi vzorku. Nezávisí-li  $D$  na vlhkosti, pak pro část difúzního páru s větší vlhkostí dostaneme vztah [8]:

$$Y = \text{erf}(1/2x(D\tau)^{-1/2}), \quad (3)$$

kde  $Y = (C - C_S)/(C_2 - C_S)$ , přičemž  $C_S$  je objemová vlhkost na rozhraní obou částí difúzního páru a  $C_2$  je počáteční objemová vlhkost.

Při krátkých časech sušení konstantní rychlostí jsou splněny podmínky platnosti vztahu (3) a lze jej proto použít k vyhodnocení difúzního koeficientu z vlhkostního profilu.

Rovnice (2) se také vztahuje na případ oboustranného kvazistacionárního sušení desky zhotovené z nasycené keramické směsi. Nezávisí-li difúzní koeficient na vlhkosti lze jej určit ze vztahu:

$$D = (J_S L)/(4 \Delta C), \quad (4)$$

kde  $J_S$  je objemový tok vlhkosti přes povrch desky,  $L$  je tloušťka desky a  $\Delta C$  je rozdíl objemové vlhkosti mezi středem a povrchem desky.

#### Stanovení difúzního koeficientu metodou difúzního páru

Tělesa o délce 10 cm byla připravena tažením keramické směsi pro elektrotechnický porcelán se zvýšeným obsahem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na vakuovém šnekovém lisu. Průřez hranolu byl  $3 \times 3$  cm. Obě části páru byly zaizolovány a samostatně prohřívány po dobu cca 40 minut při pracovní teplotě  $T = 309$  K (při níž byly prováděny všechny experimenty). Po prohřátí byla z jedné základny každé části odstraněna izolace, sestaven difúzní pár, okolí spoje zaizolováno a pár byl po dobu  $\tau$  udržován na konstantní teplotě 309 K. Potom byl pár ochlazen na  $T = 278$  K, odizolován a rozřezán na 2 mm proužky ke stanovení vlhkosti. Z rozdělení vlhkosti byl určován difúzní koeficient podle vztahu (3).

#### Stanovení difúzního koeficientu metodou kvazistacionárního sušení

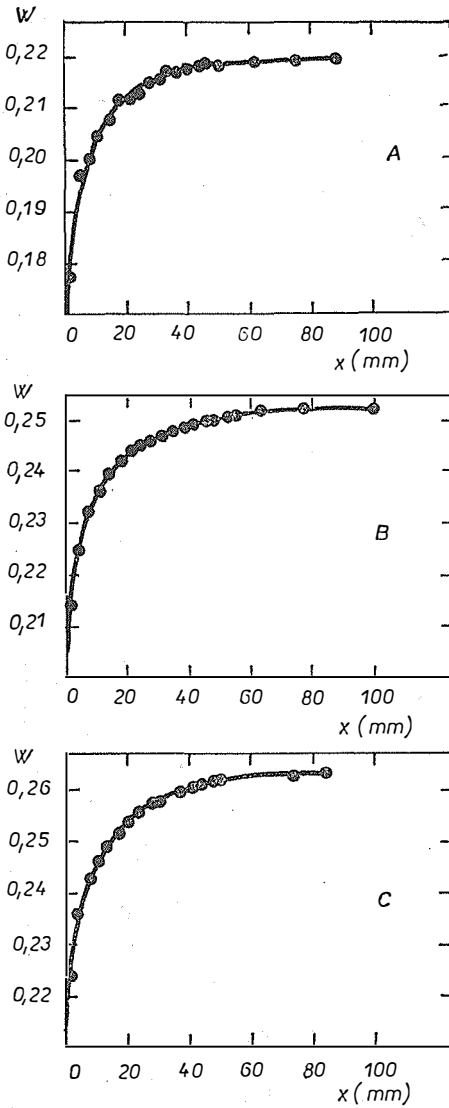
Těleso stejného průřezu jako v případě difúzního páru bylo kromě základen zaizolováno a umístěno do laboratorní cirkulační sušárny [9] základnami rovnoběžně se směrem proudícího vzduchu. Teplota vzduchu v sušárně byla 318 K, relativní vlhkost 55 % a rychlost proudění  $1,8$  m  $\text{s}^{-1}$ . Po dosažení kvazistacionárního režimu byla teplota tělesa v celém objemu stejná a rovná teplotě adiabaticky nasyceného vzduchu, tj. 309 K. Dále bylo použito těchto dvou postupů:

2a. Před ustálením kvazistacionárního režimu kdy ještě nedošlo ke změně počáteční vlhkosti v geometrickém středu tělesa délky 10 cm, bylo stanoveno rozdělení vlhkostí v tělese pro výpočet difúzního koeficientu podle vztahu (3).

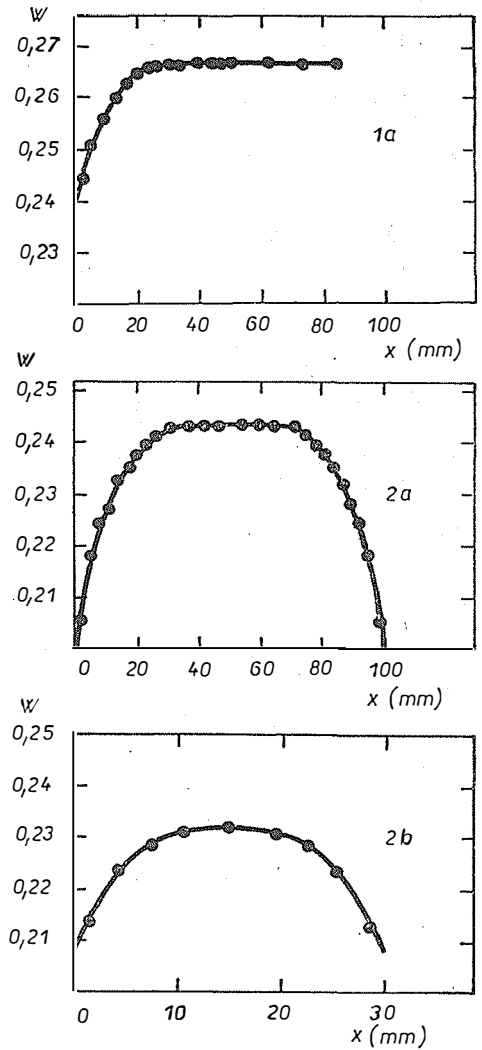
2b. V rozvinutém kvazistacionárním režimu byl určen objemový tok a rozdíl vlhkostí mezi středem a povrchem tělesa délky 3 cm pro výpočet difúzního koeficientu podle vztahu (4).

#### VÝSLEDKY

Naměřené vlhkostní profily jsou na obr. 1 a 2. Vyhodnocené difúzní koeficienty jsou v tabulce I.



Obr. 1. Vlhkostní profil v nasyceném tělese s nenasyčeným rozhraním naměřený metodou (1b). (A —  $W_2 = 0,22$ , B —  $W_2 = 0,25$ , C —  $W_2 = 0,26$ .)



Obr. 2. Vlhkostní profil v nasyceném tělese naměřený metodou (1a), (2a) a (2b).

Tabulka I

Hodnoty difúzních koeficientů ve vodou nasycených tělesech při  $T = 309 \text{ K}$ 

Označení systému	Označení experimentu	$W_1 \cdot 10^{2*}$	$W_2 \cdot 10^{2*}$	$\frac{D \cdot 10^{8**}}{\text{m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{\sigma \cdot 10^{9***}}{\text{m}^2 \text{ s}^{-1}}$
tělesa nasycená vodou	1a	26	31	0,62	0,43
těleso nasycené a vysušené	1b	0	A 22 B 25 C 26	6,18 5,94 6,01	6,04 1,1
sušení tělesa nasyceného vodou	2   2a 2b	—	26	6,01 6,15	6,08 1,0 1,2

\*) absolutní vlhkost tělesa,

\*\*) každé měření bylo prováděno minimálně 7 ×, v průměru 9–10 ×,  $\bar{D}$  je průměrný difúzní koeficient,\*\*\*) směrodatná odchylka, definovaná vztahem  $\sigma = [\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / (n - 1)]^{1/2}$ , kde  $n$  je počet měření; A, B, C – viz. označení obr. 1.

## DISKUSE

Nezávislost difúzního koeficientu na vlhkosti zjištěná již dříve metodami (1a) a (2) [2] byla ověřována ještě metodou (1b), kdy difúzní páry byly tvořeny jedním nasyceným a jedním tělesem vysušeným (tj.  $W_1 = 0$ ). Z tabulky I plyne, že ani v tomto případě  $D$  nezávisí na vlhkosti tělesa.

Zatímco v systémech (1b) a (2) jsou hodnoty difúzních koeficientů shodné, v systému s nasyceným rozhraním (1a) byl nalezen difúzní koeficient o řád nižší než v systémech s nenasyčeným rozhraním (1b), (2).

Je zřejmé, že v případě nasyceného rozhraní (1a) je difúze vody za izotermních podmínek vyvolána pouze vlhkostním gradientem. V případě, že rozhraní je nenasyčené (1b, 2) se uplatňuje v tělese navíc kapilární barodifúze, vyvolaná kapilárním sáním v meniscích na nenasyčeném rozhraní.

Pravý difúzní koeficient se tedy získá pouze metodou (1a). Jeho hodnota je  $6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ostatními metodami (1b, 2) se získá efektivní difúzní koeficient zahrnující vliv kapilární barodifúze. Objemový tok vlhkosti v nasyceném tělese s nenasyčeným rozhraním je potom nutné vyjádřit jako:

$$h = -D \text{ grad } C - D_p \text{ grad } P, \quad (5)$$

kde  $D_p$  je barodifúzní koeficient a  $P$  je tlak. Podle Laplaceovy rovnice je kapilární tlak:

$$\Delta P = 2\gamma r^{-1}, \quad (6)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí vody v kapiláře a  $r$  je poloměr kapiláry. Nahradíme-li rovnici (5) rovnicí:

$$h = -D' \text{ grad } C, \quad (7)$$

má  $D'$  význam efektivního difúzního koeficientu. Naměřený řádový rozdíl mezi  $D$  a  $D'$  lze vysvětlit vlivem kapilární barodifúze, použijeme-li následujících naměřených a vyhodnocených hodnot:

$$\gamma = 7 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}, r = 10^{-6} \text{ m}, D_p = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}, \Delta C = 0,04.$$

Spojením (5) a (7) získáme vztah:

$$D' = D + D_p \Delta P / \Delta C. \quad (8)$$

Po dosazení uvedených hodnot do rovnice (6) a (8) dostáváme souhlas s experimentálními daty.

#### ZÁVĚR

1. Difúzní koeficient v nasycené keramické směsi je nezávislý na vlhkosti.
2. Difúzní koeficient v nasycené keramické směsi při  $T = 309 \text{ K}$ , stanovený (1a) metodou difúzního páru sestaveného ze dvou nasycených těles, má hodnotu  $D = 6,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .
3. V nasyceném tělese s nasyceným rozhraním probíhá za izotermních podmínek pouze difúze vody vyvolaná vlhkostním gradientem.
4. V nasyceném tělese s nenasyčeným rozhraním je difúze vody urychlována kapilární barodifúzí.
5. Efektivní difúzní koeficient v nasycené keramické směsi (s nenasyčeným rozhraním) při  $T = 309 \text{ K}$ , stanovený (1b) metodou difúzního páru sestaveného z nasyceného a vysušeného tělesa, (2a) z rozdělení vlhkosti při sušení a (2b) z rychlosti kvazistacionárního sušení, má hodnotu  $D' = 6,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  stejnou při všech metodách.

#### Literatura

- [1] Hrma P.: *Sborník XXI. konference o porcelánu*, s. 47—59 DT ČSVTS Plzeň 1979.
- [2] Havrda J., Oujíří F.: *Silikáty* 25, 193 (1981).
- [3] Havrda J. a další: publikace v přípravě.
- [4] Havrda J.: *Silikáty* 25, 49 (1981).
- [5] Hrma P., Brožová L.: *Sklář a keramik* 29, 63—67 (1979).
- [6] Havrda J., Hanykř V., Tůma P.: *Sklář a keramik* — v tisku.
- [7] Hrma P., Brožová L.: *Sklář a keramik* 30, 71—76 (1980).
- [8] Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford 1965.
- [9] Srbek F., Hanykř V., Kuneš K., Havrda J.: Patentschrift 2424519, NSR.
- [10] Lykov A. V.: *Teoria suški*, Energia, Moskva 1968.

#### ПЕРЕНОС ВОДЫ В НАСЫЩЕННОМ КЕРАМИЧЕСКОМ ТЕЛЕ С НАСЫЩЕННОЙ ИЛИ С НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Иржи Гаврда, Франтишек Оујржі

*Кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт, Прага*

Коэффициент диффузии воды в насыщенном керамическом теле определяли методом диффузионной пары (1) и методом квазистационарной сушки (2). Диффузионные пары состояли из двух насыщенных тел (1a) или из одного насыщенного и одного ненасыщенного тел (1b). Коэффициент диффузии при сушке определяли или на основании профиля влажности в теле (2a) или на основании скорости сушки (2b). Было установлено, что коэффициент диффузии в насыщенном теле не зависит от влажности даже тогда, когда второе тело пары ненасыщено. Величина коэффициента диффузии, полученная с помощью методов (1b), (2a) и (2b) оказалась при данной температуре одинаковой, в то время как величина диффузионного коэффициента, измеренная с помощью метода (1a) достигает при одинаковой температуре величины на порядок ниже по сравнению с предыдущими примерами. Коэффициенты диффузии в случаях (1b), (2a) и (2b) выше, чем в случае (1a) в результате ускорения переноса воды под влиянием капиллярных сил на ненасыщенном разделе фаз, имеющемся между насыщенным телом и окружающей атмосферой (2a), (2b) или между насыщенным и ненасыщенным телами (1b).

*Рис. 1. Профиль влажности в насыщенном теле с ненасыщенным разделом фаз, измеренный методом (1b). (A—W<sub>2</sub> = 0,22, B—W<sub>2</sub> = 0,25, C—W<sub>2</sub> = 0,26).*

*Рис. 2. Профиль влажности в насыщенном теле, измеренный методом (1a), (2a) и (2b).*

## WATER TRANSFER IN A SATURATED CERAMIC BODY WITH SATURATED AND UNSATURATED SURFACE

Jiří Havrda, František Oujíř

*Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, Praha*

The diffusion coefficient of water in a saturated ceramic body was determined (1) by the diffusion couple method and (2) by the method of quasistationary drying. The diffusion couples were constructed (1a) from two saturated bodies or (1b) from one saturated body and one unsaturated body. The diffusion coefficient for drying was determined either (2a) from the moisture profile in the body or (2b) from the rate of drying. The diffusion coefficient in a saturated body was found to be independent of moisture content even when the other couple body is unsaturated. The diffusion coefficient value established by methods (1b), (2a) and (2b) was identical at the given temperature. In contrast to this, the diffusion coefficient value established by method (1a) is lower by one order of magnitude than in the previous instances at the same temperature. The diffusion coefficients in instances (1b), (2a) and (2b) are higher than in instance (1a) because the transfer of water is accelerated by capillary forces at the unsaturated boundary, which is present between the saturated body and ambient atmosphere (2a), (2b) or between the saturated and unsaturated body (1b).

*Fig. 1. Moisture profile in saturated body with unsaturated boundary measured by method (1b). (A — W<sub>2</sub> = 0.22, B — W<sub>2</sub> = 0.25, C — W<sub>2</sub> = 0.26.)*

*Fig. 2. Moisture profile in saturated body established by methods (1a), (2a) and (2b).*

CRYSTALS — GROWTH, PROPERTIES, AND APPLICATIONS (Kryštály — rast, vlastnosti a použitie), Diel 4. Redaktor H. C. Freyhardt, Springer-Verlag, Berlín 1980, 219 str. cena 98.— DM.

Štvrtá zo série monografií publikovaných pod uvedeným názvom pozostáva z troch kapitol: N. Karl — Vysokočisté organické molekulové kryštály, 93 strán, 315 citácií literatúry.

L. N. Demjanec, A. N. Lobačev, G. A. Jemelčenko — Germanáty vzácnych zemín, 39 strán, 102 citácií literatúry.

H. Meier, J. Hesse — Rast, vlastnosti a použitie polovodičov s úzkym zakázaným pásmom, 68 strán, 249 citácií literatúry.

V 1. kapitole sa autor zaoberá získavaním vysokočistých organických monokryštálov. V prvom rade využíva techniku zonálneho tavenia. Okrajovo zohľadňuje tiež sublimáciu, destiláciu, rekryštalizáciu a stĺpcovú chromatografiu. Autor poukazuje na možnosti čistenia kombinovanými technikami. V prípade naftalénu, ktorý sa zdá byť doteraz čistený na najvyššiu mieru, získal produkt čistoty 10<sup>-8</sup> mol/mol (0,01 ppm). Ďalšia časť kapitoly sa venuje pestovaniu kryštálov Bridgmanovou, Czochralského metódou, sublimačným rastom a pestovaním z nevlastnej taveniny. Dôležitou časťou kapitoly je prehľad chemických, ale hlavne fyzikálnych metód, ktorými je možno čistotu získaných produktov charakterizovať.

V prvej časti 2. kapitoly autori sumarizujú a klasifikujú poznatky o štruktúrach germanátov vzácnych zemín. V ďalšej časti, na základe rozsiahleho vlastného experimentálneho štúdia prezentujú diagramy, z ktorých vyplýva prítomnosť fázy (fáz) pri hydrotermálnej syntéze (teplota 500 °C, teplotný gradient 30 °C) v koordinátoch: pomer Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GeO<sub>2</sub> koncentrácia solventu NaOH, resp. pomer Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GeO<sub>2</sub> koncentrácia solventu KF. Autori odvodzujú a diskutujú všeobecné zákonitosti tvorby germanátov za hydrotermálnych podmienok.

Tretia kapitola sa zaoberá polovodičmi typu Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se a Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te, ktoré sa vyznačujú úzkym zakázaným pásmom a využívajú sa v optoelektronických zariadeniach pracujúcich v dlhovejlné IČ oblasti. V tejto kapitole sú podrobne hodnotené fázové diagramy relevantných sústav, pričom sa zdôrazňuje dôležitosť ich poznania pre voľbu postupu prípravy a temperácie kryštálov požadovanej stechiometrie. V nadväzujúcej časti kapitoly sú opísané experimen-