

УДК 533.6.011:51-7:669.04

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА ИЗ МИКРОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ВАКУУМ

© 2019 г. А. З. Жук<sup>1</sup>, П. П. Иванов<sup>1</sup>. \*<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.02.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

Предложена модель испарения в вакуум примеси железа из микропористых гранул оксида алюминия. Использована аналогия твердотельной диффузии с последующим испарением с поверхности микрочастицы с задачей охлаждения шара.

DOI: 10.1134/S0040364419050211

### ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературная вакуумная очистка микропористого оксида алюминия от примеси железа является основой технологического процесса получения ряда ценных материалов: высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмоиттриевого граната, лейкосапфира и различных катализаторов и сорбентов [1]. В экспериментах, описанных в [1], оксид алюминия имеет вид пористых цилиндрических гранул диаметром 2–3 мм и длиной 7–14 мм. Математическая обработка результатов экспериментов выполнена в представлении гранулы в виде сферической пористой частицы, составленной из плотных микрочастиц сферической же формы. Идентифицированы три этапа на пути выхода паров примеси в вакуум: твердотельная диффузия и испарение примеси с поверхности микрочастицы, кнудсеновская диффузия паров примеси по порам между микрочастицами на поверхность гранулы и кнудсеновская диффузия по порам между гранулами на поверхность слоя порошка. Для первого этапа предложена простая аналитическая модель, и проведена идентификация параметров модели на основе экспериментальных данных, охватывающих первые два этапа.

В настоящей работе сделана попытка решить задачу об испарении примеси из сплошной сферической микрочастицы, основываясь на аналогии с задачей охлаждения шара [2]. На этом пути для отдельной микрочастицы в стационарном вакууме можно воспользоваться имеющимся точным решением, а для микрочастицы внутри пористой частицы процесс очистки можно разбить на интервалы времени, на которых давление подпора можно считать константой, а точное реше-

ние – приемлемым инструментом. Так возникает другая математическая модель выхода примеси железа из микрочастицы на поверхность пористой гранулы оксида алюминия, альтернативная рассмотренной в [1]. Представляет интерес соотношение результатов применения этих моделей. Следует, правда, признать, что последнее слово в сравнении двух моделей может быть сказано только в процессе идентификации их параметров на основе хорошего набора экспериментальных данных, которых пока недостаточно.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Выход примеси из микропористой гранулы оксида алюминия может быть смоделирован в одномерном приближении для двух этапов:

- 1) движение атома примеси по радиусу  $R$  монокристаллической микрочастицы (ось  $x$ , рис. 1) и последующая сублимация примеси с поверхности микрочастицы;
- 2) движение примеси в газовой фазе по радиусу  $Ry$  пористой сферической гранулы, сложенной из сплошных микрочастиц (ось  $y$ , рис. 1).

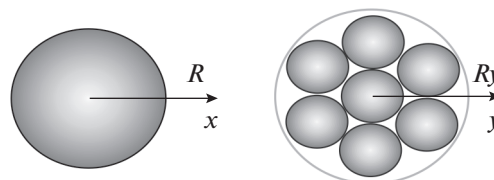


Рис. 1. Расчетная геометрия микрочастицы и пористой гранулы.

Одномерное уравнение сохранения импульса для кнудсеновского течения по оси  $y$  – по радиусу пористой частицы – имеет вид [3]

$$\frac{dp_Y}{dy} = -\frac{R_g T}{M_{Fe}} \frac{J_Y}{D_K}, \quad D_K = \frac{2}{3} R_Y^p \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_{Fe}}}, \quad (1)$$

где  $M_{Fe}$  – молекулярный вес,  $D_K$  – коэффициент кнудсеновской диффузии,  $R_g$  – газовая постоянная,  $R_Y^p$  – эффективный радиус пор,  $J_Y$  – поток паров железа. Уравнение (1) после подстановки коэффициента диффузии  $D_K$  принимает вид

$$\frac{dp_Y}{dy} = -\frac{3v_T}{8R_Y^p} J_Y, \quad v_T = \sqrt{\frac{2\pi R_g T}{M_{Fe}}}. \quad (2)$$

Поток паров железа  $J_Y$  складывается из потоков с поверхности микрочастиц в соответствии с уравнением

$$\frac{dJ_Y}{dy} = \frac{1}{3} N_S J_X, \quad (3)$$

где  $N_S$  – удельная поверхность микрочастиц ( $m^2/m^3$ ),  $J_X$  – поток пара через поверхность микрочастиц, представляющий собой функцию  $J_X = f(p_Y)$ , за которой стоит решение задачи об испарении примеси из сплошной микрочастицы.

Уравнения (2), (3) составляют пространственную краевую задачу с граничными условиями

$$y = 0, \quad J_Y = 0; \quad y = R_Y, \quad p_Y = p^0. \quad (4)$$

Простейший аналитический подход к решению задачи об испарении примеси из сплошной сферической микрочастицы оксида алюминия (конкретизация функции  $J_X = f(p_Y)$ ), позволяющий решить краевую задачу (2)–(4), предложен в [1]:

$$J_X = \frac{\rho_{AV} - p_Y \frac{\rho_{Fe}^0}{v_T J^*}}{\frac{\rho_{Fe}^0}{J^*} + \frac{R}{2D}}, \quad J^* = \frac{p_{Fe}^* \rho_{Fe}^0}{v_T \rho_{Al_2O_3}}. \quad (5)$$

Здесь  $\rho_{AV}$  – средняя плотность примеси в микрочастице,  $\rho_{Fe}^0$  – однородная начальная плотность примеси,  $R$  – радиус микрочастицы,  $D$  – коэффициент диффузии атомов железа в оксиде алюминия,  $p_{Fe}^*$  – давление насыщающих паров железа, полученное при расчете равновесия в системе газообразное–конденсированное железо с использованием свойств индивидуальных веществ из базы данных ИВТАНТЕРМО [4]. Задание мгновенного распределения плотности примеси по радиусу пористой частицы  $\rho_{AV}(y)$  дает возможность решить краевую задачу и получить потоки пара через поверхность микрочастиц  $J_X(y)$ , которые определяют изменение во време-

ни плотности примеси в соответствии с уравнением

$$\frac{\partial \rho_{AV}}{\partial t} = -\frac{3}{R} J_X. \quad (6)$$

Используемый в настоящей работе альтернативный подход к решению задачи об испарении примеси из сплошной сферической микрочастицы основывается на аналогии с задачей охлаждения шара с пространственным краевым условием второго рода, когда на границе задается тепловой поток, характерный для конвективной теплоотдачи [2].

Диффузионная задача выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial t} = D \frac{\partial \left( r^2 \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} \right)}{r^2 \partial r}, \quad (7)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = 0; \quad r = R, \quad (8)$$

$$J_X = -D \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = \frac{J^*}{\rho_{Fe}^0} \left( \rho_{Fe} - p_Y \frac{\rho_{Fe}^0}{v_T J^*} \right).$$

Для того чтобы воспользоваться приведенным в [2] решением, предположим, что уравнения (7) и (8) используются в некотором интервале времени, в течение которого величина  $p_Y$  постоянна и равна какому-то среднему для интервала значению. В этом случае граничное условие (8) можно написать в виде

$$-D \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = k_1 (\rho_{Fe} - k_0), \quad (9)$$

$$k_1 = \frac{J^*}{\rho_{Fe}^0}, \quad k_0 = p_Y \frac{\rho_{Fe}^0}{v_T J^*}.$$

Подстановки  $\rho = \rho_{Fe} - k_0$  и  $U(r, t) = r\rho(r, t)$  приводят уравнения (7) и (8) к каноническому (для [2]) виду

$$\frac{d^2 U}{dr^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial U}{\partial t}, \quad r = 0, \quad U(0, t) = 0;$$

$$r = R, \quad \frac{dU}{dr} + \left( \frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right) U = 0.$$

Согласно [2], решение уравнений (7) и (8) выглядит следующим образом:

$$\rho_{Fe}(r, t) = \frac{2}{r} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-D\beta_m^2 t} \times \frac{\beta_m^2 + \left( \frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)^2}{R \left( \beta_m^2 + \left( \frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)^2 \right) + \left( \frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)} \sin(\beta_m r) \times \times \int_{r=0}^R r' F(r') \sin(\beta_m r') dr' + k_0, \quad (10)$$

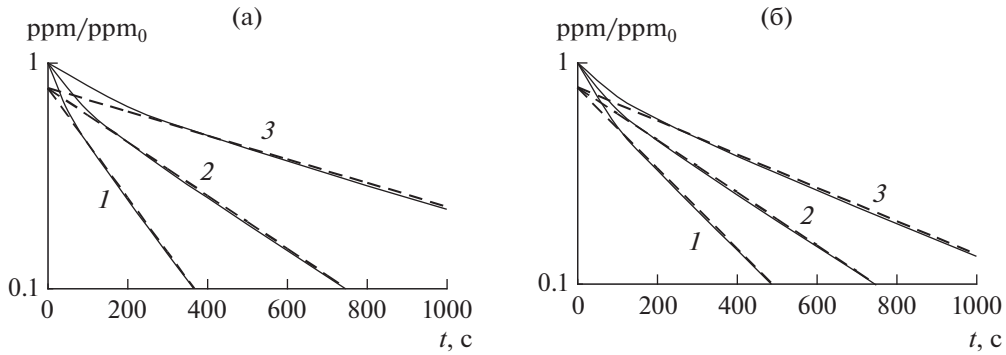


Рис. 2. Зависимость относительной средней концентрации примеси в отдельно стоящей в совершенном вакууме микрочастице от времени выдержки: (а) 1 –  $R = 0.7$  мкм, 2 – 1, 3 – 1.5; (б) 1 –  $T = 1800^\circ\text{C}$ , 2 – 1750, 3 – 1700.

где  $F(r) = \rho_{\text{Fe}}(r, 0) - k_0$ , а собственные значения  $\beta_m$  являются положительными корнями уравнения

$$\beta_m R \text{ctg}(\beta_m R) + R \left( \frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right) = 0.$$

### СРАВНЕНИЕ ДВУХ МОДЕЛЕЙ

На рис. 2 приведены зависимости относительной (по отношению к начальной) средней концентрации примеси в отдельно стоящей в совершенном вакууме микрочастице от времени выдержки. Сплошные кривые соответствуют точному решению (10), штриховые – подгонка по упрощенной модели (5) и (6) с помощью двух параметров  $\varepsilon_0 = 1.68$  и  $\varepsilon_1 = 0.77$ :

$$\frac{\text{ppm}}{\text{ppm}_0} = \varepsilon_1 e^{-\frac{t}{\chi}}, \quad \chi = \frac{R}{3} \left( \frac{\rho_{\text{Fe}}^0}{J^*} + \frac{R}{2D\varepsilon_0} \right).$$

Базовые исходные данные для расчетов графиков на рис. 2:  $R = 1$  мкм,  $T = 1750^\circ\text{C}$ .

Расчеты выполнены с коэффициентом диффузии атомов железа в оксиде алюминия из работы [5] по формуле

$$D = 1.336 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{298000}{R_g T}\right) [\text{м}^2/\text{с}]. \quad (11)$$

Видно, что в разумном диапазоне изменения исходных данных ( $R$  и  $T$ ) подгоночные параметры  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$  обеспечивают хорошее совпадение результатов расчета по той и другой модели, за исключением самого начала процесса испарения. Понятно, что это обстоятельство не имеет практического значения. Кроме того, когда речь идет об идентификации параметров по экспериментальным данным, лишней проблемой, чем сложность модели и время расчета.

Когда речь идет о пористой частице, где микрочастицы находятся под различным изменяю-

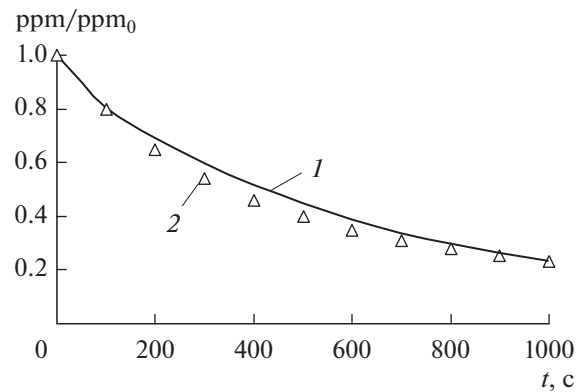


Рис. 3. Зависимость относительной средней концентрации примеси в микропористой грануле от времени выдержки: 1 – точное решение с дополнением (12), 2 – результаты расчета по упрощенной модели.

щимся во времени давлением подпора  $p_Y$ , формулу для  $k_0$  в (9) следует привести к виду

$$k_0 = [p_Y^- \varepsilon_2 + (1 - \varepsilon_2) p_Y^+] \frac{\rho_{\text{Fe}}^0}{V_T J^*}, \quad (12)$$

где  $p_Y^-$  и  $p_Y^+$  – значения  $p_Y$  в начале и в конце выбранного временного интервала,  $\varepsilon_2$  – идентифицируемый параметр в диапазоне от 0 до 1.

На рис. 3 представлена зависимость относительной (по отношению к начальной) средней концентрации примеси в микропористой грануле от времени выдержки. Гранула радиусом 1 мм выдерживается в вакууме 1 Тор при температуре  $1750^\circ\text{C}$ . Значения радиуса микрочастиц и коэффициента диффузии те же, что использованные выше, – 1 мкм и (11). В упрощенной модели параметры  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$  оставлены такими же, что и при построении кривых на рис. 2. Параметр  $\varepsilon_2$  в (12) для наилучшего совпадения двух зависимостей должен быть равен 0.58.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первый этап испарения в вакуум примеси железа из микропористых гранул оксида алюминия — это твердотельная диффузия с последующим испарением с поверхности микрочастицы. Для микрочастицы на поверхности гранулы этим весь процесс и заканчивается. Для этого процесса можно построить точное решение методом разделения переменных и разложения в ряд Фурье аналогично задаче охлаждения шара.

При интегрировании уравнений кнудсеновской диффузии паров примеси через поры между микрочастицами точное решение можно использовать на временных интервалах с усредненными константами.

Принципиального расхождения с результатами, полученными с помощью упрощенного одношагового подхода к диффузионной задаче, не обнаружено. Использование того или иного подхода

при обработке результатов эксперимента является вопросом выбора уровня сложности и затраты времени на подготовку и решение задачи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов П.П., Жук А.З., Власкин М.С.* Высокотемпературная вакуумная очистка микропористого оксида алюминия от примеси железа // Вестн. ОИВТ РАН. 2018. Т. 1. С. 61.
2. *Ernesto G.M.* Heat Conduction in Cylindrical and Spherical Coordinates. 2006. <https://ru.scribd.com/document/52509959/Heat-Conduction>
3. *Welty J.R., Wicks C.E., Wilson R.E., Rorrer G.L.* Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 5th ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008.
4. *Белов Г.В., Иорши В.С., Юнгман В.С.* Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 209.
5. *Doremus R.H.* Diffusion in Alumina // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 10. P. 101301.