

Высокотемпературная вакуумная очистка микропористого оксида алюминия от примеси железа

П. П. Иванов, А. З. Жук и М. С. Власкин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

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

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2018 г.

Аннотация. Предложена модель процесса высокотемпературной вакуумной очистки микропористого оксида алюминия от примеси железа. В качестве модели микропористого образца рассмотрен ансамбль плотноупакованных сферических микрочастиц оксида алюминия. Модель описывает три этапа выхода примеси в вакуум: диффузия в монокристаллической микрочастице, испарение с ее поверхности и фильтрация примеси в газовой фазе по порам. Диффузионный фактор ограничения скорости процесса на три порядка превышает испарительный, что позволяет вместо точных решений сферически-симметричной диффузионной задачи для микрочастицы использовать аналитические решения, которые с помощью идентифицируемых параметров могут с достаточной точностью описать полученные экспериментальные данные. <https://doi.org/10.33849/2018114>

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия высокой чистоты используется для получения высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмоитриевого граната и лейкосапфира. Последний применяется для производства светодиодов, подложек микросхем, лазерных диодов, имплантов и искусственных суставов, микроскальпелей, защитных стекол, ювелирных изделий и др. Пористые и высокочистые материалы на основе оксидов алюминия находят применение в таких областях, как производство катализаторов и сорбентов.

Ранее в работах [1, 2] была экспериментально продемонстрирована возможность получения оксида алюминия чистотой 99.997% из алюминиевого порошка чистотой 99.8% путем подбора условий эксперимента, с учетом простых аналитических оценок скорости диффузии примеси в плотной частице оксида алюминия и скорости испарения примеси с поверхности этой частицы. Важным параметром процесса очистки является температура, она обеспечивает давление насыщающих паров примеси выше их парциального давления в остаточной атмосфере вакуумной камеры.

Диапазон температур, при котором может наблюдаться достаточно быстрое рафинирование оксида алюминия, достаточно узок, снизу он ограничивается низким значением коэффициента диффузии, а сверху – укрупнением микрочастиц (и соответственным увеличением «пути диффузии») при приближении к температуре плавления оксида алюминия. На рисунке 1 показана структура оксида алюминия согласно результатам исследования морфологии образцов из [1] для двух значений температуры: 1100 и 1750 °С. При более высокой температуре микрочастицы в грануле на порядок более крупные, и это обстоятельство может свести на нет эффект от повышения коэффициента диффузии с температурой.

В данной работе предложена математическая модель, описывающая выход примеси в газовой фазе из слоя порошка, состоящего из пористых гранул. Модель включает в себя диффузию примеси в плотной микрочастице, испарение примеси с ее поверхности и выход пара примеси сначала через поры между микрочасти-

цами гранулы, а затем через поры между гранулами на поверхность слоя порошка.

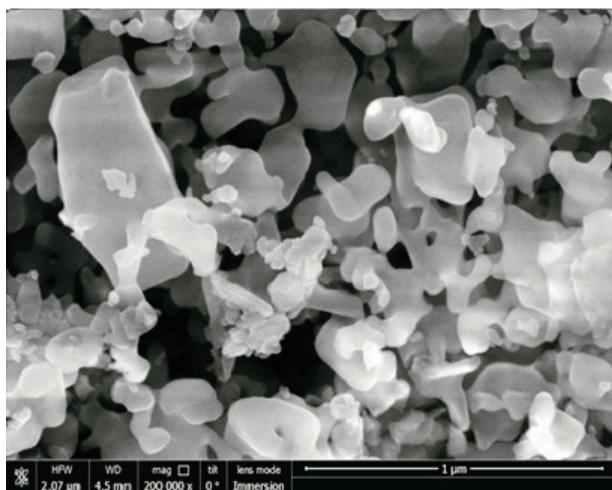
2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс получения оксида высокой чистоты (ОВЧ) состоял из следующих стадий:

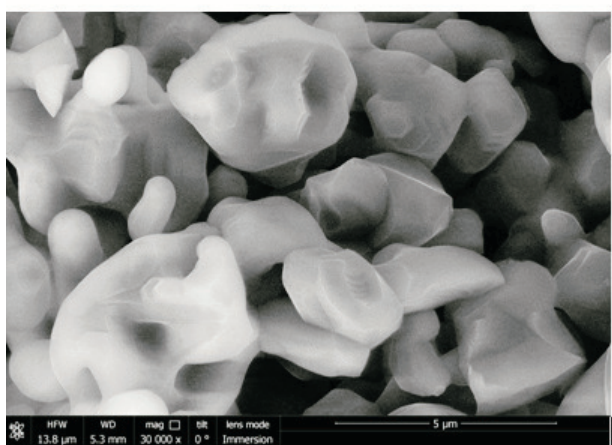
- Получение порошка бемита методом гидротермального окисления алюминиевого порошка [3, 4].
- Изготовление гранулированного бемита (формовка экструзионным методом гранул в виде цилиндров).
- Прогрев бемита в муфельной печи при температуре 1100 °С на воздухе для удаления из него кристаллизационной воды и перевода бемита в альфа-оксид алюминия. После превращения бемита в оксид характерный диаметр гранул составляет 2–3 мм, длина 7–14 мм.
- Прогрев оксида в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем, в молибденовом тигле с выдержкой при постоянной температуре. Толщина слоя гранул в тигле составляла около 10 мм. Величина вакуума лежала в интервале $1-5 \times 10^{-5}$ торр.

В ходе экспериментов варьировались максимальная температура (1500–1800 °С) в вакуумной печи и время выдержки при постоянной температуре (1–10 часов). В зависимости от условий эксперимента чистота синтезированных образцов колебалась в значительных пределах. Условия эксперимента, позволившие добиться чистоты оксида термообработки на уровне 99.997%, подбирались эмпирическим путем. При этом основной проблемой являлся подбор параметров, обеспечивающих снижение концентрации примеси железа до уровня менее 6 ppm, что является весьма важным фактором с точки зрения технологических требований к сырью для производства монокристаллов лейкосапфира.

Химический анализ образцов проводился в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [5]. Исходная плотность гранул после прогрева бемита при температуре 1100 °С составляла около 1.3 г/см³ (теоретическая плотность альфа оксида алюминия – 4 г/см³). Плотность гранул после вакуумной термообработки составляла от 1.58 до



а)



б)

Рисунок 1. Структура оксида алюминия после отжига при температуре 1100 °С (а) и 1750 °С (б) .

2.37 г/см³ , увеличиваясь по мере возрастания температуры термообработки и времени выдержки. Соответственно, пористость образцов в процессе термообработки уменьшалась с 70% до 40%. Истинная плотность образцов после термообработки лежала в пределах 3.93–3.95 г/см³. Далее в расчетах мы предполагали, что эта величина приблизительно соответствует плотности микрочастиц, из которых сложены пористые гранулы.

В таблице 1 и в таблице 2 представлен химический состав образцов альфа-оксида алюминия, полученного при температурах 1600 и 1750 °С и временах выдержки 2–10 часов.

Согласно таблице 2 в исходном образце оксида алюминия около 75% от общего количества примесей составляет железо. Поэтому предметом исследования в настоящей работе является именно процесс испарения в вакуум примеси железа из частиц оксида алюминия.

3. МОДЕЛЬ СУБЛИМАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ

Выход примеси из слоя гранулированного оксида алюминия может быть смоделирован в одномерном при-

Таблица 1. Результаты химического анализа образцов: А – исходный образец оксида алюминия, полученный в муфельной печи при температуре 1100 °С; В2 – образец оксида алюминия, полученный в вакуумной печи при температуре 1600 °С с временем выдержки при максимальной температуре 2 часа; В6 – 1600 °С, время выдержки – 6 часов; В10 – 1600 °С, время выдержки – 10 часов; ПО – предел определения для данного элемента.

Элемент	ПО, мкг/г	А	В2	В6	В10
Na	1-2	11.6	< ПО	< ПО	< ПО
Mg	0.8-1	11.3	< ПО	4.5	< ПО
Al		Основа	Основа	Основа	Основа
K	1-2	3.5	< ПО	< ПО	< ПО
Ca	1-3	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ti	0.6-8	4.8	< ПО	3.7	< ПО
V	0.2-1	5.3	5.3	6.6	5.3
Cr	0.7-1	11.1	10.0	11	11.5
Mn	0.1-0.2	11.8	1.1	< ПО	< ПО
Fe	0.8-3	472	169	23.8	33.1
Co	0.04-0.3	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ni	0.1-1	6.4	< ПО	< ПО	< ПО
Cu	0.2-3	1.7	< ПО	< ПО	< ПО
Zn	0.2-0.3	75.3	< ПО	< ПО	< ПО
Ga	0.2-0.3	33.6	4.2	1.5	1.2
Mo	0.06-0.1	0.4	3.8	1.9	3.6
W	0.04-0.05	0.22	21.5	7.8	5.8
Сумма, ppm		649	214.9	60.8	60.5

Таблица 2. Результаты химического анализа образцов: А – исходный образец оксида алюминия, полученный в муфельной печи при температуре 1100 °С; В – образец оксида алюминия, полученный в вакуумной печи при температуре 1750 °С с временем выдержки при максимальной температуре 2 часа; ПО – предел определения для данного элемента.

Элемент	ПО, мкг/г	А	В
Na	2	< ПО	< ПО
Mg	1	9.2	1.3
Al		Основа	Основа
K	2	< ПО	< ПО
Ca	2	< ПО	< ПО
Ti	0.6-1	3.7	<0.6 – 4
V	0.1-0.2	4.9	5.5-8.5
Cr	0.4-1	9.3	<0.4-4.9
Mn	0.2	10.4	< ПО
Fe	0.8-6	437	<0.8-10.2
Co	0.1	0.21	< ПО
Ni	0.1	5.5	< ПО
Cu	3	< ПО	< ПО
Zn	0.1	76.8	< ПО
Ga	0.2	30.7	0.51
Mo	0.04	0.52	1.6
W	0.07	0.13	6.7
Сумма, ppm		588.36	<33.7

ближении для каждого из перечисленных ниже трех этапов удаления примеси из образца.

- Движение атома примеси по радиусу R монокристаллической микрочастицы (ось x, рисунок 2), и последующая сублимация примеси с поверхности микрочастицы.
- Движение примеси в газовой фазе по радиусу R_у по-

ристой сферической гранулы, сложенной из сплошных микрочастиц (ось y , рисунок 2).

- Движение примеси в газовой фазе по оси z образца, представляющего собой слой сферических гранул толщиной L (рисунок 2).

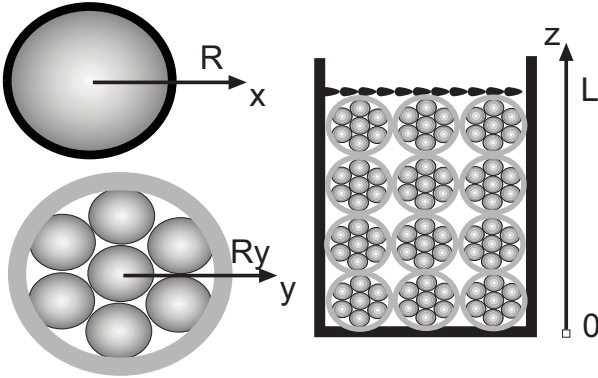


Рисунок 2. Модель образца гранулированного оксида алюминия. x – микрочастица, y – пористая сферическая гранула, z – слой сферических гранул (толщиной L).

3.1. Выход примеси из сплошной микрочастицы в вакуум

Диффузия примеси к поверхности частиц является первым этапом сложного процесса очистки порошка оксида алюминия. В одномерном приближении диффузионная задача вдоль радиуса сферической частицы от центра до поверхности может быть решена с помощью следующих уравнений:

$$D \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = -J_{Fe} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial t} = -\frac{\partial(r^2 J_{Fe})}{r^2 \partial r} \quad (2)$$

В (1) и (2) ρ_{Fe} – плотность примеси, D – коэффициент диффузии (в рассматриваемом случае атомов железа в оксиде алюминия). При постоянном коэффициенте диффузии D , однородной начальной плотности примеси $\rho_{Fe} = \rho^*$ и нулевом граничном условии $\rho_{Fe} = 0$ на поверхности точное решение уравнений (1) и (2) представляется рядом Фурье [6]:

$$\rho_{Fe}(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{r} \sin\left(\frac{n\pi}{R}r\right) \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 Dt\right) \quad (3)$$

$$A_n = -\frac{2\rho^* R}{n\pi} (-1)^n$$

Рассматриваемая ситуация отличается от этого простого решения граничным условием на поверхности, которое представляет собой поток испарения в несовершенный вакуум согласно уравнению Герца-Кнудсена [7]:

$$J_{Fe}(R) = J_L = \left(\frac{\rho_{Fe}(R)}{\rho^*} p_{Fe} - p_0\right) \frac{1}{v_T} \quad (4)$$

$$J_L = \frac{\rho_{Fe}(R)}{\rho^*} J^* - \frac{p_0}{v_T}$$

Здесь p_0 – остаточное давление паров железа над поверхностью частицы, меньшее, чем p_{Fe} , p_{Fe} – давление насыщенного пара железа с учетом его относительной плотности в частице:

$$p_{Fe} = p_{Fe}^* \frac{\rho^*}{\rho_{Al_2O_3}} \quad (5)$$

v_T – тепловая скорость атомов железа в парообразном состоянии:

$$v_T = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \quad (6)$$

и J^* – поток, зависящий только от температуры и начальной плотности примеси,

$$J^* = \frac{p_{Fe}}{v_T} \quad (7)$$

В уравнении (5) p_{Fe}^* – давление насыщающих паров железа, полученное при расчете равновесия в системе газообразное и конденсированное железо с использованием свойств индивидуальных веществ из базы данных ИВТАНТЕРМО, m – масса атома железа. С граничным условием (4) интегрирование (1)–(2) методом Фурье усложняется, и становится предпочтительней численное решение конечно-разностного варианта уравнений (аппроксимация производных центральными разностями):

$$\frac{D(\rho_{Fe}^{j+1} - \rho_{Fe}^j)}{\Delta r} = -\frac{J_{Fe}^{j+1} + J_{Fe}^j}{2} \quad j = 0..M \quad (8)$$

$$\frac{\rho_{Fe}^{j+1} + \rho_{Fe}^j - \rho_{Fe}^{0,j+1} - \rho_{Fe}^{0,j}}{2\Delta t} = -\frac{r_{j+1}^2 J_{Fe}^{j+1} - r_j^2 J_{Fe}^j}{r_{j+1/2}^2 \Delta r} \quad (9)$$

$$J_{Fe}^0 = 0; \quad J_{Fe}^M = J_L, \quad (10)$$

Результаты расчета остаточной концентрации примеси железа в частице оксида алюминия радиусом 1 мкм (на среднем радиусе) путем численного решения уравнений (8) и (9) показаны на рисунке 3 (сплошные кривые). На кривых надписаны значения радиуса микрочастицы и температура в градусах Цельсия. Расчет проведен с коэффициентом диффузии атомов железа в оксиде алюминия из работы [8] по формуле:

$$D = 1.336 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{298000}{R_g T}\right) \quad (11)$$

Энергия миграции ионов железа, измеренная в [8], хорошо согласуется с результатами моделирования данной примеси по вакансионному механизму [9].

При весьма малых значениях коэффициента диффузии, которые дает формула (11), в качестве правого граничного условия уравнения (8) задается не поток, а

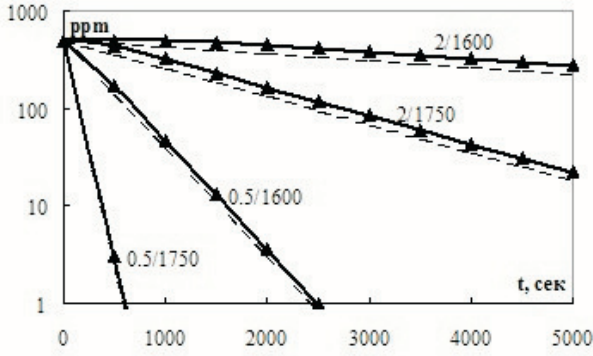


Рисунок 3. Зависимости расчетной концентрации примеси железа в частице оксида алюминия радиусом 0.5 и 2 мкм на половине радиуса от времени выдержки при температуре 1600 °С и 1750 °С (сплошные кривые) и аналитические приближения к ним (прерывистые кривые). Треугольные маркеры – точное решение диффузионной задачи с нулевым граничным условием методом Фурье.

плотность примеси как функция потока:

$$\rho_{Fe}^M = \frac{\rho^*}{J^*} J_{Fe}^M \quad (12)$$

Примечательно, что точное решение (3), полученное с нулевым граничным условием на поверхности (на рисунке 3 соответствующие точки отложены на сплошных кривых как треугольные маркеры), практически совпадает с численным решением. Причина этого слегка проясняется из нижеследующего анализа.

Аналитические выражения для оценки продолжительности и других характеристик процесса очистки микрочастицы корунда от атомов железа можно получить, положив в (8) $M = 1$:

$$\frac{D}{R}(\rho_{Fe}^1 - \rho_{Fe}^0) = -\frac{J_{Fe}^1}{2} \quad (13)$$

$$J_{Fe}^1 = \frac{\rho_{Fe}^1}{\rho^*} J^* - \frac{p_0}{v_T} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \rho_{AV}}{\partial t} = -\frac{r_1^2 J_{Fe}^1}{r_{1/2}^2 R} \quad \rho_{AV} = \frac{\rho_{Fe}^0 + \rho_{Fe}^1}{2} \quad (15)$$

Здесь верхние индексы 0 и 1 обозначают центр и поверхность сферической частицы радиусом R . Из (13) и (14) поток пара примеси на поверхности микрочастицы можно получить в виде:

$$J_{Fe}^1 = \frac{\rho_{AV} - \frac{\rho^* p_0}{J^* + \frac{R}{4D}}}{\frac{\rho^*}{J^*} + \frac{R}{4D}} \quad (16)$$

Подстановка (16) в (15) дает:

$$\frac{\partial \ln(\rho_{AV} - \frac{\rho^* p_0}{J^* + \frac{R}{4D}})}{\partial t} = -\frac{1}{\frac{R}{4}(\frac{\rho^*}{J^*} + \frac{R}{4D})} = -\frac{1}{\chi} \quad (17)$$

Итак, для плотности на среднем радиусе частицы

$$((\rho_{Fe}^1 + \rho_{Fe}^0)/2)$$

$$\rho_{AV} = \rho^* \left(\frac{p_0}{J^* v_T} + \left(1 - \frac{p_0}{J^* v_T}\right) \exp\left(-\frac{t}{\chi}\right) \right) \quad (18)$$

Здесь χ – характерное время очистки, когда плотность примеси снижается в $\exp(1)$ раз:

$$\chi = \frac{R}{4} \left(\frac{\rho^*}{J^*} + \frac{R}{4D} \right) \quad (19)$$

Время «полной» очистки, когда плотность примеси снижается в 100 раз, составляет $t = \chi \ln(100)$. Характерное время состоит из суммы двух факторов, ограничивающих скорость процесса, связанных с испарением в вакуум ρ^*/J^* и с твердотельной диффузией $R/(4D)$. В рассматриваемых условиях (температура 1600–1750 °С, радиус микрочастицы порядка 1 мкм, начальная концентрация примеси порядка 500 ppm) диффузионный фактор больше другого более чем на 3 порядка. Этим объясняется невозможность задания потока в качестве граничного условия при $j = M$, и успех в случае задания плотности как функции потока, как это было отмечено выше в связи с уравнением (8). Этим объясняется близость численного решения к точному решению (3) с нулевым граничным условием для плотности.

Аналитическое решение с помощью уравнений (18–19) можно приблизить к точному численному решению, воздействуя на доминирующий член в формуле (19). Аналитические варианты сплошных кривых на рисунке 3, рассчитанные с коэффициентом 0.61 в знаменателе $R/(4D)$, представлены в виде прерывистых кривых. Наблюдается вполне приемлемое управляемое соответствие, и уравнения (18)–(19) можно рассматривать как модель для обработки эксперимента с идентифицируемым параметром.

3.2. Модель пористой частицы

Рассмотрим диффузию внутри пористой гранулы. Для упрощения задачи вместо цилиндрических гранул, используемых в экспериментах, рассмотрим сферические гранулы того же объема. Такие сферические гранулы имеют диаметр – 2.714 мм. Предположим также, что гранулы состоят из микрочастиц размером порядка микрона, между которыми имеются поры примерно того же размера (рисунок 1). При движении пара примеси через поры между поверхностью микрочастицы и поверхностью гранулы имеет место разность давлений. Эта разница давлений тормозит поток пара от микрочастицы к поверхности гранулы. С учетом микронного размера пор и давления остаточных газов в вакуумной камере на уровне 10^{-5} торр движение по порам гранулы описывается в рамках модели кнудсеновской диффузии [10]:

$$\frac{dp_Y}{dy} = -\frac{R_g T}{M} \frac{J_Y}{D_K} \quad D_K = \frac{2}{3} R_Y^p \sqrt{\frac{8 R_g T}{\pi M}} \quad (20)$$

Здесь p_Y и J_Y – давление паров примеси и их поток на оси y ($0 < y < R_y$), D_K – коэффициент кнудсеновской диффузии, R_Y^p – эффективный радиус пор, равный радиусу микрочастиц, R_g – газовая постоянная и M – молекулярный вес атомов примеси.

Используя для скорости теплового движения v_T

выражение (6), уравнение (20) можно преобразовать к виду:

$$\frac{dp_Y}{dy} = -\frac{3v_T}{8R_Y^p} J_Y \quad (21)$$

В (15) J_Y представляет собой суммарный поток пара от микрочастиц, расположенных внутри сферы с радиусом y ($0 < y < R_y$):

$$J_Y = \frac{V_Y N_S^0 J_L}{S_Y} = \frac{y}{3} N_S^0 J_L \quad (22)$$

Здесь N_S^0 – удельная поверхность микрочастиц ($\text{м}^2/\text{м}^3$), S_Y и V_Y – поверхность и объем сферы радиусом y . При заполнении куба со стороной 1 м шариками диаметром d , в кубе можно разместить $(1/d)^3$ частиц. Каждая частица имеет поверхность πd^2 . J_L – поток пара через поверхность микрочастицы, который определяется решением системы уравнений (8), (9) для микрочастицы, находящейся на координате y по радиусу сферической гранулы. При этом вместо давления p_0 в уравнение (4) входит давление p_Y , меняющееся вдоль радиуса. Поток J_Y в соответствии с (22) равен нулю в центре пористой частицы и достигает максимума на ее поверхности. Записывая уравнение (22) для сферического слоя толщиной dy , получаем дифференциальное уравнение относительно J_Y :

$$\frac{dJ_Y}{dy} = \frac{1}{3} N_S^0 J_L(p_Y) \quad (23)$$

Итак, система уравнений, описывающих процесс выхода паров примеси из пористой частицы (процесс по оси y – рисунок 2), состоит из уравнений (21) и (23) с фазовыми координатами p_Y и J_Y . В правую часть уравнения (23) входит решение задачи выхода паров примеси из плотных микрочастиц (процесс по оси x – рисунок 2). На рисунке 4 треугольными метками представлена зависимость концентрации примеси от времени выдержки при температуре 1750 °С для пористой частицы радиусом 1 мм с микрочастицами радиусом 1.2 мкм, полученная численным решением уравнений (21) и (23). Выбор процедуры вычисления $J_L(p_Y)$ в уравнении (23) не принципиален. Однако, поскольку выше было найдено, что аналитическое решение задачи в микрочастице может быть достаточно точно приближено к численному решению, имело смысл для расчета графика на рисунке 4 воспользоваться формулой (16) для потока $J_{Fe}^1(p_Y)$, и следить в микрочастицах только за плотностью в центре и на поверхности.

С учетом того, что модель Y в дальнейшем будет вложена в модель Z , имеет смысл поискать аналитические возможности в решении системы (21) и (23) в одношаговом приближении, как это сделано в параграфе 3.1:

$$p_Y^1 - p_Y^0 = -c_3 J_Y^1 \quad J_Y^1 = c_4 (J_{Fe}^1 + J_{Fe}^0) \quad (24)$$

$$c_3 = \frac{3v_T R_y}{16R_Y^p} \quad c_4 = \frac{R_y N_S^0}{6}$$

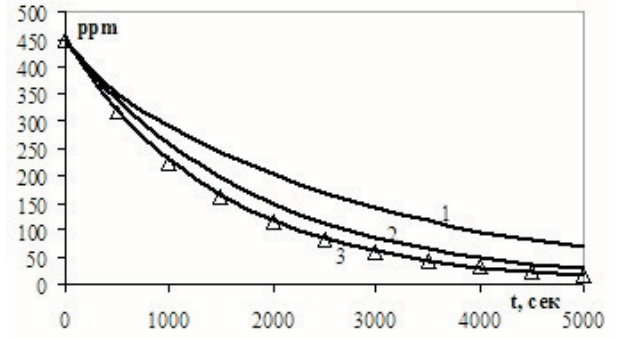


Рисунок 4. Зависимость концентрации примеси от времени выдержки при температуре 1750 °С для пористой частицы радиусом 1 мм с микрочастицами радиусом 1.2 мкм. Численное решение (треугольные метки) и аналитические решения при $\varepsilon = 1, 2$ и 3 (сплошные кривые).

Здесь p_Y^0 и p_Y^1 – давление в центре и на периферии пористой частицы, R_y – радиус пористой частицы, J_Y^1 – поток пара через внешнюю поверхность пористой частицы, R_Y^p – эффективный радиус пор в частице, J_{Fe}^i – поток пара через поверхность микрочастицы ($i = 0$ – микрочастица в центре пористой частицы, $i = 1$ – на ее поверхности).

$$J_{Fe}^i = c_1 \rho_{AV}^i - c_2 p_Y^i \quad c_1 = \frac{1}{\frac{\rho^*}{J^*} + \frac{R}{4D}} \quad c_2 = \frac{\rho^*}{J^* v_T} c_1 \quad (25)$$

Уравнения (24) и (25) можно представить в виде функциональной зависимости

$$J_{Fe}^i = f(\rho_{Fe}^i, p_Y^1) \quad (26)$$

реализующейся последовательностью формул (27)–(30).

$$J_{Fe}^1 = c_1 \rho_{Fe}^1 - c_2 p_Y^1 \quad (27)$$

$$J_Y^1 = c_4 J_{Fe}^1 \quad (28)$$

$$p_Y^0 = p_Y^1 + c_3 J_Y^1 \quad (29)$$

$$J_{Fe}^0 = c_1 \rho_{Fe}^0 - c_2 p_Y^0 \quad (30)$$

Эти формулы служат для решения пространственной части нестационарной задачи с использованием результатов для следующего временного шага по уравнению (15).

$$\frac{d\rho_{AV}^i}{dt} = -\frac{4J_{Fe}^i}{R} \quad (31)$$

Использование процедуры (27)–(31) иллюстрируется на рисунке 4 сплошными кривыми. Для приближения к точному решению используется поправочный коэффициент ε в формуле (24):

$$c_3 = \frac{3v_T R_y}{16R_Y^p \varepsilon} \quad (32)$$

Значения поправочного коэффициента ε надписаны на кривых. Значение $\varepsilon = 3$ обеспечивает удовлетворительное согласование результатов численного и аналитического решений и позволяет в дальнейшем ограничиться аналитическим решением. На рисунке 5 сравниваются процессы снижения концентрации примеси в отдельной микрочастице (прерывистые кривые) и в микрочастице в центре пористой частицы (сплошные кривые) для двух значений радиуса микрочастицы (0.8 и 1.5 мкм) при одинаковой температуре 1750 °С. Обращает на себя внимание расхождение сплошных и прерывистых кривых при снижении радиуса микрочастицы. Это и понятно – выйти примеси из микрочастицы становится легче, а прорваться по сузившимся порам на свободу труднее.

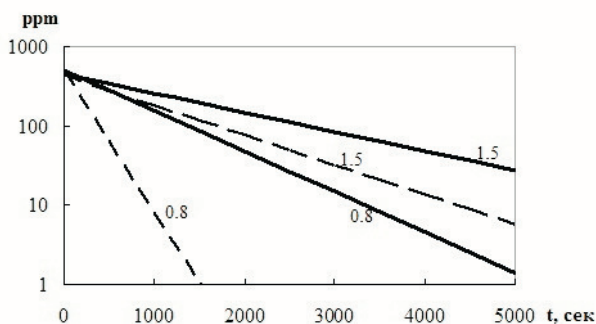


Рисунок 5. Зависимость концентрации примеси от времени выдержки при температуре 1750 °С для отдельной микрочастицы (прерывистые кривые) и заглубленной в пористую частицу (сплошные кривые). Радиус микрочастицы – 0.8 и 1.5 мкм.

3.3. Слой пористых частиц

Кнудсенское течение пара примеси через слой пористых частиц описывается уравнениями, аналогичными (21) и (23). Испарившееся вещество движется вдоль оси z (рисунок 2):

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{3}{8} \frac{v_T}{R_Z^p} J_Z \quad \frac{dJ_Z}{dz} = N_S J_Y \quad (33)$$

где R_Z^p – эффективный радиус пор, J_Z – суммарный поток пара от частиц, который равен нулю на дне слоя ($z = 0$) и достигает максимума на поверхности ($z = L$), N_S – удельная поверхность больших пористых частиц ($\text{м}^2/\text{м}^3$), J_Y – поток пара через поверхность пористой частицы согласно (23). Исчезновение коэффициента $1/3$ из (23) связано с переходом от сферической геометрии к плоской.

Математическое описание такого течения замыкается уравнениями по осям x и y – (27–30). Пространственная часть задачи решается на множестве микрочастиц с заданной плотностью примеси, расположенных в центре и на периферии пористых частиц, которые в свою очередь расположены на разной глубине слоя подобных частиц. Она состоит в определении с помощью (27–30) и (33) распределений давления по осям y и z . Пространственное распределение давления определяет значение потока пара J_{Fe}^1 через поверхность каждой микрочастицы. После этого с помощью (15) можно

сделать очередной временной шаг и определить новое распределение плотности примеси на множестве микрочастиц.

4. ТЕСТОВЫЙ РАСЧЕТ

Расчет процесса очистки гранулированного оксида алюминия от примеси железа проведен с помощью системы уравнений (27–30) и (33) при следующих исходных данных:

- температура – 1750 °С;
- вакуум (p_0) – 10^{-5} торр;
- толщина слоя гранул (L) – 4 см;
- радиус пористых частиц (R_y) – 1 мм;
- радиус микрочастиц (R) – 0.8 мкм;
- начальная концентрация примеси железа – 450 ppm;
- длительность процесса сублимационной очистки – 7200 сек.

Процесс очистки иллюстрируется рисунками 6 и 7. На рисунке 6 показаны кривые зависимости плотности примеси в центре гранул от позиции по толщине через каждые 720 сек процесса. На рисунке 7 аналогичным образом приведены зависимости давления паров примеси в единицах, кратных давлению вакуумной камеры. Последняя нижняя кривая демонстрирует снижение напора по давлению паров до уровня вакуума, что практически прекращает процесс очистки.

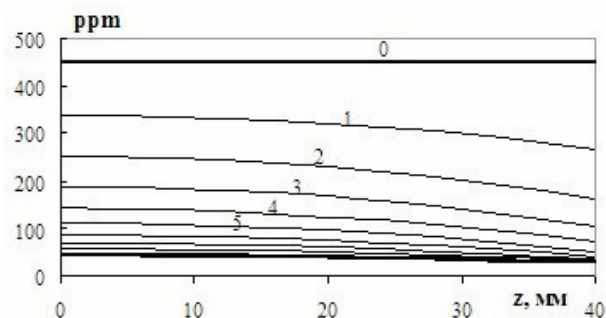


Рисунок 6. Распределение концентрации примеси по толщине слоя через каждые 720 сек процесса.

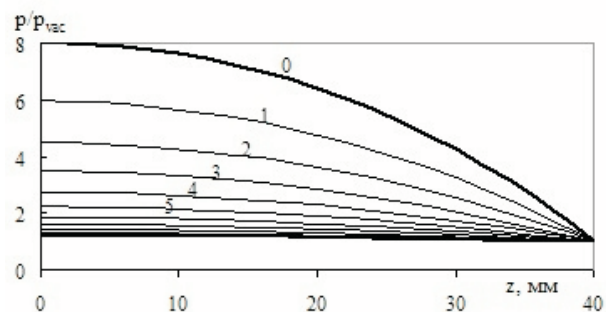


Рисунок 7. Распределение давления паров примеси по толщине слоя через каждые 720 сек процесса.

5. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В таблице 3 собраны образцы с полным набором измеренных данных. Начальное значение примеси железа

во всех образцах равно 450 ppm. Предполагается, что числа в колонке « d , мм» представляют собой удвоенный радиус пористой гранулы. Если принять на веру коэффициент диффузии из [8] и предположить, что эквивалентный радиус пор между микрочастицами приблизительно равен радиусу микрочастиц, в математической модели остается единственный параметр для идентификации на основе экспериментальных данных. Это радиус микрочастиц R . Процедура минимизации нормального отклонения расчетных значений остаточной концентрации примеси железа от их экспериментальных значений дает величину R равную 0.8 мкм. Качество идентификации демонстрируется рисунком 8. К сожалению, в таблице 3 все образцы взяты с одной глубины 5 мм от поверхности порошка. Это значит, что сравнение с экспериментом проведено с использованием только двух уровней модели.

Таблица 3. Образцы с измеренными величинами остаточной концентрации примеси железа

Номер образца	T, °C	Время выдержки, ч	Fe, ppm	d , мм	Давление, torr
55	1600	2	169	3.3	$5 \cdot 10^{-6}$
74	1600	6	23.8	3.3	$4.5 \cdot 10^{-6}$
53	1600	10	33.1	3.1	$4 \cdot 10^{-6}$
41	1750	2	48.5	2.9	$4 \cdot 10^{-5}$
57	1750	2	34.7	2.9	$3 \cdot 10^{-5}$
11	1750	2	59.9	2.2	$3 \cdot 10^{-5}$
17	1750	4	24.9	2.2	$1.5 \cdot 10^{-5}$
20	1750	6	49.1	2.2	$3 \cdot 10^{-5}$

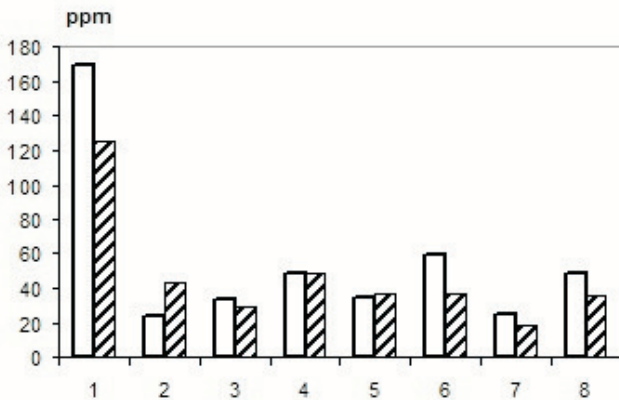


Рисунок 8. Сравнение расчетных (штрихованные столбики) и экспериментальных (белые столбики) значений остаточной концентрации примеси железа для 8 образцов из таблицы 3.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе представления о пористой частице как об ансамбле сплошных микрочастиц предложена модель процесса высокотемпературной вакуумной очистки оксида алюминия от примеси, состоящая из трех одномерных этапов:

- движение атома примеси по радиусу сплошной микрочастицы и последующая сублимация примеси с поверхности микрочастицы;

- движение примеси в газовой фазе по радиусу пористой сферической гранулы, сложенной из сплошных микрочастиц;
- движение примеси в газовой фазе через слой пористых частиц.

2. Показано, что в рассматриваемых условиях численное решение диффузионной задачи в микрочастице не сильно отличается от точного решения методом Фурье задачи с нулевой плотностью на поверхности. Это объясняется тем, что характерное время диффузии на три порядка выше, чем характерное время сублимации. Получены аналитические решения, которые с достаточной точностью согласуются с точными решениями одномерных нестационарных задач при использовании одного аппроксимирующего коэффициента. Эти коэффициенты могут быть идентифицированы в числе других параметров модели с помощью массива экспериментальных данных.

3. Показано, что эффективность (скорость и глубина) очистки оксида алюминия от примеси железа существенно зависит от размера сплошных микрочастиц, слагающих пористые макрогранулы, и пористости исходных макрогранул. Приемлемые с практической точки зрения (порядка нескольких часов) времена очистки оксида алюминия от примеси железа достигаются при размерах микрочастиц порядка 1 мкм и высокой пористости макрогранул (0.3).

4. Результаты расчета хорошо совпадают с экспериментальными данными с учетом погрешностей измерений.

7. ОБОЗНАЧЕНИЯ.

- A – коэффициенты ряда Фурье;
- $c_1 - c_4$ – константы задачи;
- D – коэффициент диффузии атомов железа в корунде, м²/сек;
- D_K – коэффициент кнудсеновской диффузии, м²/сек;
- J – поток примеси, кг/м²сек;
- J_L – поток примеси с поверхности микрочастицы, кг/м²сек;
- M – молекулярный вес примеси, кг/моль;
- N_S – удельная поверхность больших пористых частиц, м²/м³;
- N_S^0 – удельная поверхность микрочастиц, м²/м³;
- p – давление, Па;
- R – радиус микрочастицы, м;
- r – координата вдоль радиуса микрочастицы, м;
- R_g – газовая постоянная, Дж/моль К;
- R_Y^p – эффективный радиус пор в частице, м;
- R_Z^p – эффективный радиус пор в слое частиц, м;
- R_y – радиус пористой частицы, м;
- S_Y – поверхность и объем сферы радиусом y .
- V_Y – поверхность и объем сферы радиусом y .
- T – температура, К;
- t – время, сек;
- v_T – тепловая скорость атомов примеси, м/сек;
- y – координата вдоль радиуса пористой частицы, м;
- z – координата по толщине слоя пористых частиц, м;
- χ – характерное время процесса, сек;
- ε – подгоночный коэффициент;
- ρ – плотность, кг/м³.

8. ИНДЕКСЫ

j – номер шага по оси x (вдоль радиуса микрочастицы);

M – число шагов по оси x ;

n – номер гармоники ряда Фурье;

Al_2O_3 – для параметров корунда;

AV – средний параметр;

Fe – для параметров примеси железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vlaskin M S, Grigorenko A V, Zhuk A Z, Lisitsyn A V, Sheindlin A E and Shkol'nikov E I 2016 *High Temperature* **54** 322–329
2. Zhuk A Z, Vlaskin M S, Grigorenko A V, Kisenko S A and Shkol'nikov E I 2016 *Journal of Ceramic Processing Research* **17** 910–918
3. Bersh A V, Lisitsyn A V, Sorokovikov A I, Vlaskin M S, Mazalov Y A and Shkol'nikov E I 2010 *High Temperature* **48** 866–873
4. Shkol'nikov E I, Shaitura N S and Vlaskin M S 2013 *The Journal of Supercritical Fluids* **73** 10–17
5. Khvostikov V A, Karandashev V K and Burmii Z P 2015 *Inorganic Materials* **51** 1410–1415
6. Ernesto G M 2006 Heat conduction in cylindrical and spherical coordinates URL <https://ru.scribd.com/document/52509959/Heat-Conduction>
7. Safarian J and Engh T A 2013 *Metallurgical and materials transactions* **44a** 747
8. Doremus R H 2006 *Journal of Applied Physics* **100** 101301
9. Kisenko S A, Vlaskin M S and Zhuk A Z 2016 *Solid State Ionics* **293** 1–6
10. Welty J R, Wicks C E, Wilson R E and Rorrer G L 2008 *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer* (Hoboken: John Wiley and Sons)