

УДК 533.1:533.273

## Оценка парциального давления паров для различных оксидов\*

М.Г. Голковский<sup>1</sup>, Д.Ю. Труфанов<sup>2</sup>, А.П. Завьялов<sup>2</sup>,  
В.И. Лысенко<sup>2</sup>, С.П. Бардаханов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

E-mail: trufanov@itam.nsc.ru

С целью улучшения управления процессом получения нанопорошков в промышленной установке на базе ускорителя электронов проведены оценки парциального давления паров при испарении для различных реакций оксидов алюминия, кремния, титана и иттрия. Выполненные эксперименты качественно подтвердили справедливость проведенных расчетов. Также экспериментально изучалось влияние добавки паров воды в газе-носителе на производительность и средний размер частиц получаемого нанопорошка.

**Ключевые слова:** парциальное давление, оксиды.

### Введение

Свойства материалов, состоящих из наночастиц (размером меньше 100 нм), существенно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Изучение нанопорошков представляет интерес в связи с их широким техническим применением (в качестве наполнителей в производстве резины, загустителей смазочных материалов, клеев, красок, адсорбента в хроматографии и др.).

Авторы настоящей работы с помощью ускорителя электронов производят нанодисперсные порошки по методу, разработанному в ИТПМ и ИЯФ СО РАН [1, 2]. Процесс основан на испарении исходных оксидов металлов, размещенных в графитовом тигле, под воздействием электронного пучка, создаваемого ускорителем электронов, и позволяет получать нанопорошки широкого спектра веществ.

Образованные при испарении наночастицы уносятся потоком газа (в экспериментах с оксидами, соответствующих описываемым ниже расчетам, — воздухом) и прокачиваются по трубам теплообменника (коагулятора) для охлаждения, где они образуют агломераты. В различных элементах установки происходит улавливание порошка с различными средними размерами частиц и последующая его выгрузка (из циклонов и из фильтра).

---

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральным агентством по образованию Минобрнауки РФ (проект РНП 2.1.2/541).

Очень важна сумма парциальных давлений металлосодержащих паров в реакторе. От этого суммарного давления  $p$  зависит производительность установки (она пропорциональна произведению этого давления на площадь испаряемого материала). Чем выше  $p$ , тем больше количество паров и соответственно выше производительность. Важно, чтобы в эксперименте соблюдалось условие:  $p \leq 1$  атм, т. к. при  $p > 1$  атм материал кипит, образуются пузырьки пара испаряемых веществ, зачастую большие, и, как следствие этого, возникают большие капли, из которых вместо наноразмерных объектов образуются крупные частицы.

Чтобы заранее предвидеть, какая именно фракция оксидов будет преобладать при той или иной температуре, необходимо рассчитать парциальное давление паров при испарении для различных оксидов. Это позволит оптимизировать процесс получения требуемых нанопорошков.

### 1. Оценки парциального давления паров при испарении для различных реакций

Расчет основывается на том, что при испарении газообразная и жидкая фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия, следовательно, выполняется равенство свободных энергий жидкой и парообразной фазы в расчете на один моль вещества.

Вместо свободной энергии, как это принято в химических расчетах, использовалась приведенная свободная энергия на моль вещества в зависимости от температуры  $\Phi(T)$  в виде:

$$\Phi(T) = S(T) - H(T)/T, \quad (1)$$

где  $S(T)$  и  $H(T)$  — молярные энтропия и энтальпия. В качестве стандартных условий для всех соединений принималась температура 298,15 °К, давление 1 бар. Энтальпия образования определялась для веществ в их естественных состояниях при начальных условиях. Для удобства вычислений и упрощения формул энтальпия образования  $\Delta H_{298}$  соединений включалась в состав их энтальпии  $H(T)$ . Для увеличения надежности используемых в расчетах термодинамических величин проводилось сопоставление данных из нескольких источников [3–5].

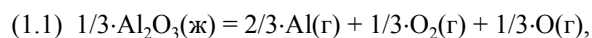
В этих справочниках приведены  $S(T)$  и  $H(T)$  при атмосферном давлении.  $H(T)$  газа от давления практически не зависит. Зависимость энтропии газа от его парциального давления  $P$  выражается с хорошей точностью формулой:

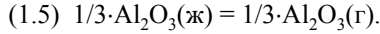
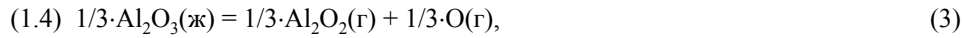
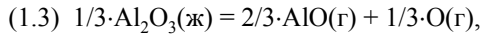
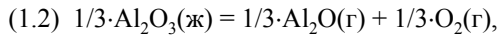
$$S(T, P) = S(T, P_H) - R \cdot \ln P, \quad (2)$$

где  $P_H$  — величина стандартного давления,  $R$  — газовая постоянная. Абсолютная погрешность определения свободной энергии на моль вещества  $\Phi$  равна 0,02 – 0,03 Дж·К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>.

#### 1.1. Оксиды алюминия

Для всех оксидов оценка парциального давления проводилась при температурах испарения в диапазоне от 20 до 6000 °С. Испарение жидкого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно представить в виде следующего набора реакций (приведены в порядке возрастания степени окисления алюминия):





В этих реакциях (1.1)–(1.5) уравнивающие коэффициенты при соединениях нормированы на один атом кислорода или, иначе говоря, на две валентности в формуле оксида. Из газообразных оксидов, образующихся в указанных реакциях, только  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может конденсироваться в твердую фазу.

Наиболее просто давление паров определяется в реакции (1.5). Из условия равенства приведенных свободных энергий жидкости и пара

$$S_{\text{ж}}(T) - \frac{H_{\text{ж}}(T)}{T} = S_{\text{Al}_2\text{O}_3}(T, P_5) - R \cdot \ln P_5 - \frac{H_{\text{Al}_2\text{O}_3}(T)}{T}, \quad (4)$$

отсюда 
$$P_5(T) = \exp\left(\frac{\Phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}(T, P_H) - \Phi_{\text{ж}}(T)}{R}\right), \quad (5)$$

где  $P_5(T)$  — парциальное давление пара  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вычисление парциальных давлений оксидов алюминия в реакциях (1.1)–(1.4) рассмотрим на примере реакции (1.3). Равенство приведенных свободных энергий до и после реакции выразится уравнением:

$$\Phi_{\text{ж}}(T) = 2\Phi_{\text{AlO}}(T, P_H) - 2R \ln P_3 + \Phi_{\text{O}}(T, P_H) - R \ln P_{\text{O}}. \quad (6)$$

Согласно реакции (1.3), молекул  $\text{AlO}$  образуется в 2 раза больше, чем молекул  $\text{O}$ . Учитывая это, имеем

$$\Phi_{\text{ж}}(T) = 2\Phi_{\text{AlO}}(T, P_H) - 2R \ln P_3 + \Phi_{\text{O}}(T, P_H) - R \ln \frac{P_3}{2}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) выражаем  $P_3$ :

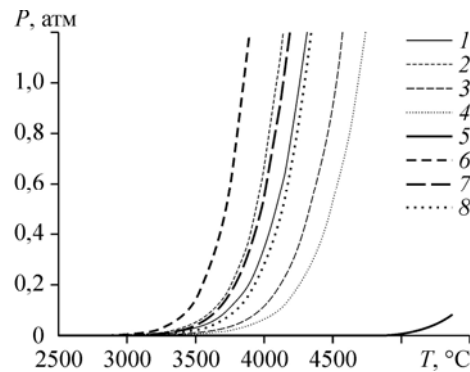
$$P_3(T) = \exp\left[\frac{2\Phi_{\text{AlO}}(T, P_H) + \Phi_{\text{O}}(T, P_H) - \Phi_{\text{ж}}(T) + R \ln(2)}{3R}\right]. \quad (8)$$

Парциальные давления компонентов реакций (1.1), (1.2) и (1.4) вычисляются аналогично. На рис. 1 приведены результаты оценок давления паров для различных оксидов алюминия.

Эти оценки согласуются с результатами расчета химического равновесия в системе  $\text{AlO}$ , проведенного с использованием программы расчета равновесия БД СМЭТ, разработанной в ИНХ СО РАН [6].

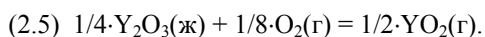
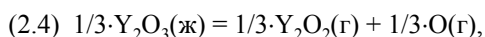
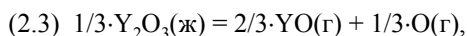
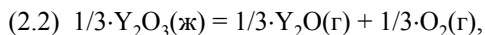
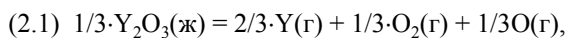
Рис. 1. Давления паров для различных оксидов алюминия.

1 —  $\text{Al}$ , 2 —  $\text{AlO}$ , 3 —  $\text{Al}_2\text{O}$ , 4 —  $\text{Al}_2\text{O}_2$ , 5 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
6 — суммарное давление, 7 —  $\text{O}$ , 8 —  $\text{O}_2$ .



## 1.2. Оксиды иттрия

Аналогично ситуации с  $Al_2O_3$ , испарение жидкого  $Y_2O_3$  можно описать следующими реакциями (приведены в порядке возрастания степени окисления иттрия):

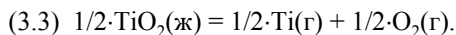
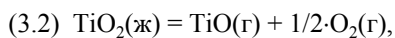
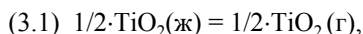


Величина давления паров  $YO_2$  после реакции (2.5) при температуре 6000 °С пренебрежимо мала относительно значений давления паров других оксидов иттрия, а реакция  $1/3 \cdot Y_2O_3 = 1/3 \cdot Y_2O_3(г)$  не идет в силу необходимости температуры большей, чем температура разложения. Однако при понижении температуры полученные в результате реакций (2.1–2.4) оксиды иттрия нестабильны и в дальнейшем окисляются до  $Y_2O_3$ . Из оксидов, образующихся в указанных реакциях, только  $Y_2O_3$  может конденсироваться в твердую фазу.

На рис. 2 приведены результаты расчета давления паров для различных оксидов иттрия. Аналогично случаю с оксидами алюминия, в случае с оксидами иттрия наивысшее значение парциального давления имеет  $YO$ .

## 1.3. Оксиды титана

Испарение жидкого  $TiO_2$  протекает по следующим реакциям (приведены в порядке возрастания степени окисления титана):



На нашей установке в твердой фазе образуется только  $TiO_2$ .

На рис. 3 приведены результаты расчета давления паров для различных оксидов титана. Аналогично случаю с оксидами алюминия и иттрия (когда после испарения в боксе преобладала фракция  $AlO$  и  $YO$ ), в случае с оксидами титана преобладает фракция  $TiO$ .

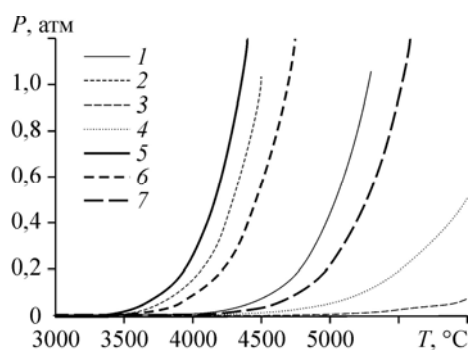


Рис. 2. Давление паров для различных оксидов иттрия.

1 — Y, 2 — YO, 3 —  $Y_2O$ , 4 —  $Y_2O_3$ , 5 — суммарное давление, 6 — O, 7 —  $O_2$ .

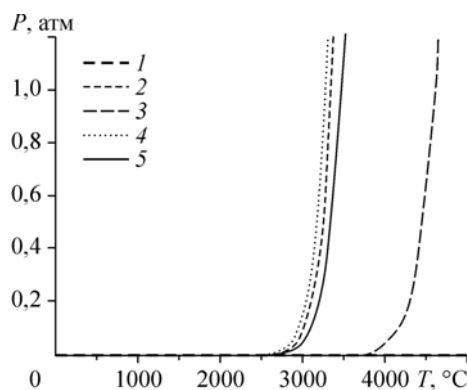
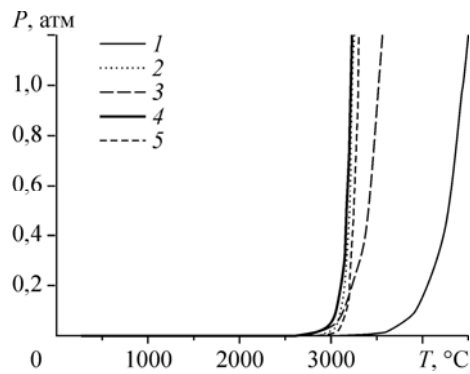


Рис. 3. Давление паров для различных оксидов титана.

1 — Ti, 2 — TiO, 3 —  $TiO_2$ , 4 — суммарное давление, 5 — O.

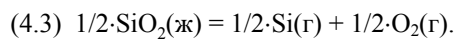
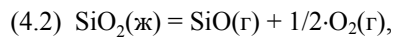
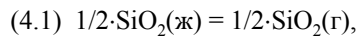
Рис. 4. Давление паров для различных оксидов кремния.

1 — Si, 2 — SiO, 3 — SiO<sub>2</sub>, 4 — суммарное давление, 5 — O.



#### 1.4. Оксиды кремния

Испарение жидкого SiO<sub>2</sub> протекает по следующим реакциям:



В нашей установке в твердой фазе образуется SiO<sub>2</sub>, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

На рис. 4 приведены результаты расчета давления паров для различных оксидов кремния. Интересно, что для случая с оксидами кремния при 2800 °C < T < 3100 °C преобладает SiO<sub>2</sub>, а при T > 3100 °C — фракция SiO.

## 2. Экспериментальная часть

Эксперименты по получению нанопорошка [1, 2] качественно подтвердили справедливость проведенных расчетов.

Как следует из полученных оценок (рис. 1–4), суммарное давление паров достигает значения 1 атм для диоксида кремния при 3200 °C, для диоксида титана — при 3350 °C, для оксида алюминия — при 3900 °C, а для оксида иттрия — при 4500 °C. В соответствии с этим, как показали проведенные авторами эксперименты, удельная производительность нанопорошков возрастает в следующей последовательности: оксид иттрия (11 моль/(кВт·ч)) — оксид алюминия (29 моль/(кВт·ч)) — диоксид кремния (7130 моль/(кВт·ч)). К сожалению, экспериментальные данные для диоксида титана были получены в другом сублиматоре (реакторе) с плохим продувом воздухом, поэтому сравнивать их с экспериментальными данными для других оксидов (которые были получены в сублиматоре с более организованным потоком отводящих пар газов) некорректно.

### Заключение

Таким образом, с целью оптимизации процесса получения требуемых нанопорошков в промышленной установке на базе ускорителя электронов, проведены оценки парциального давления паров оксидов алюминия, кремния, титана и иттрия, что позволило получить зависимость концентрации паров оксидов от температуры поверхности жидкой фазы и оптимизировать параметры установки (мощность пучка электронов и расход отводящих газов).

Также экспериментально изучалось влияние добавки паров воды в газ-носитель (воздух) на производительность установки и средний размер частиц получаемого нанопорошка. При добавке паров воды (в количестве 4 % от массы исходного испаряемого SiO<sub>2</sub>) производительность получения нанопорошков диоксида кремния выросла в 3,5 раза.

### Список литературы

1. Патент № 2067077 РФ, МПК<sup>6</sup> C01B33/18. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В.; Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А.; патентооблд. ООО "Бардаханов". № 94002568/26; заявл. 26.01.1994; опубл. 27.09.1996, Бюлл. № 27.
2. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
3. База данных Национального Института Стандартов США [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry>, свободный.
4. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное изд. в 4-х т. 3-е изд. М.: Наука, 1978–1982.
5. Физические величины. Справочник / Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
6. Титов В.А., Косяков В.И., Кузнецов Ф.А. Проблемы электронного материаловедения. Новосибирск: Наука, 1986. С. 8–16.

*Статья поступила в редакцию 19 июля 2010 г.,  
после переработки 25 июля 2011 г.*