

УДК 631.365

## Моделирование процесса получения полых частиц кремнезема в плазменном потоке Часть 2. Динамика образования полых частиц\*

В.А. Архипов<sup>1</sup>, В.Д. Гольдин<sup>1</sup>, В.В. Шеховцов<sup>2</sup>, О.Г. Волокитин<sup>2</sup>,  
А.С. Аньшаков<sup>3</sup>, В.И. Кузьмин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

<sup>3</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

<sup>4</sup>Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

E-mail: leva@niipmm.tsu.ru, shehovcov2010@yandex.ru

Представлены результаты математического моделирования процесса формирования полых микросфер при нагреве и плавлении пористых частиц кремнезема (прекурсора) в потоке низкотемпературной плазмы. На основе предложенной модели, учитывающей частичное капсулирование газа, получены и проанализированы закономерности эволюции диаметра и толщины оболочки полых микросфер в диапазоне диаметров частиц прекурсора  $D_0 = (50 \div 150)$  мкм и их пористости  $\Pi = (0,2 \div 0,6)$ .

**Ключевые слова:** низкотемпературная плазма, кремнезем, пористые частицы прекурсора, нагрев и плавление частиц, полые микросферы, лапласовское давление, морфология микросфер.

### Введение

Порошки, состоящие из полых микросфер диаметром в десятки микрон, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Для оптимизации технологии получения полых микросфер необходима разработка адекватных математических моделей, описывающих процессы движения, нагрева, плавления частиц прекурсора, а также формирование морфологии полых частиц [2–4]. В производственной практике известны различные технологии получения керамических полых микросфер. Один из методов основан на золь-гелеобразовании [5]. Данный способ включает дисперсию водного коллоидного золя оксида металла в дегидратирующей жидкости, которая экстрагирует воду изнутри капле золя. Второй метод получения микросфер включает покрытие предварительно обработанного полимера или стеклянного порошка керамическим гелем с последующим обжигом [6]. В других способах распыленные капли жидкости или распыленные высушенные порошки проходят через печь или газовые горелки,

\* Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (в части постановки задачи и анализа результатов), проект № 20-79-10102, и в рамках научного проекта № 8.2.06.2018 Л, выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева».

вследствие чего также образуются полые микросферы [7, 8]. В рассматриваемых технологиях процесс получения внутренней полости осуществлялся путем высвобождения химически связанной воды (водяной пар), входящей в состав исходных частиц или вспенивающего агента, который обычно смешивают с исходным сырьем. Известны работы по получению полых микросфер из агломерированных частиц, состоящих из тугоплавких оксидов и силикатов, в потоке термической плазмы [1, 9]. С помощью контроля над теплофизическими параметрами плазменного потока и агломерированных частиц возможно получение полых микросфер с заданными геометрическими характеристиками.

Настоящая работа является продолжением работ по моделированию процесса получения полых частиц кремнезема в плазменном потоке [10].

### Постановка задачи

В одномерный поток высокотемпературного газа (плазма) вводятся с заданной скоростью агломерированные частицы прекурсора различной пористости, в порах которых содержится газ. Для описания процесса формирования полых микросфер в потоке высокотемпературного газа необходимо рассмотреть следующие процессы: динамику частиц — закономерности увеличения их скорости во времени и по траектории; нагрев и плавление частиц высокотемпературным газовым потоком; формирование полых микросфер.

При моделировании указанных процессов примем следующие допущения.

1. Поток газа является одномерным, задаются его температура и скорость, которые постоянны по всей длине зоны высокотемпературного воздействия.

2. Давление в потоке газа  $p_0$  постоянно и равно атмосферному.

3. Пористая частица прекурсора имеет форму, близкую к сферической, и характеризуется следующими параметрами:  $D_0$  — диаметр,  $\rho_k$  — плотность исходного материала,  $T_0$  — начальная температура,  $\Pi$  — пористость (отношение суммарного объема пор к объему частицы прекурсора  $V_0 = \pi D_0^3 / 6$ ).

4. При нагреве поверхности частицы прекурсора до температуры  $T_s \geq T_{\text{melt}}$  ( $T_s$  — температура поверхности частицы,  $T_{\text{melt}}$  — температура плавления материала) предполагается равенство мгновенных температур газа внутри полый частицы и ее жидкой оболочки. Это допущение обосновано оценками постоянной времени нагрева газа (воздуха, азота, гелия, аргона, водорода), находящегося внутри полый частицы с диаметром газовой полости  $d \leq 100$  мкм [11].

В работе [10] была предложена физико-математическая модель движения, нагрева и плавления пористых частиц кремнезема в потоке плазмы, основанная на решении уравнений движения и уравнения теплового баланса частиц. Было установлено, что при получении полых микросфер необходимо учитывать исходную пористость частицы прекурсора, так как динамика движения, нагрева и плавления частиц с разной пористостью существенно отличается. Одним из допущений модели [10] является безградиентный нагрев пористой частицы прекурсора на этапе прогрева частицы от начальной температуры  $T_0$  до температуры плавления кремнезема  $T_{\text{melt}}$ . В настоящей работе исследуются эффекты, влияющие на морфологию полых частиц и их количественные характеристики.

Рассмотрим процесс образования полых микросфер. При попадании частицы в высокотемпературный поток газа частица проходит четыре этапа (рис. 1). Первый этап заключается в прогреве частицы от начальной температуры  $T_0$  до температуры плавления кремнезема  $T_{\text{melt}}$ . На данном этапе газ, содержащийся в порах, расширяется и выходит через открытые поры частиц. На втором этапе происходит формирование первичной внешней оболочки. При нагреве пористой частицы до температуры плавления образуется жидкая оболочка из сплавленных частиц. Эта оболочка капсулирует некоторую массу газа.

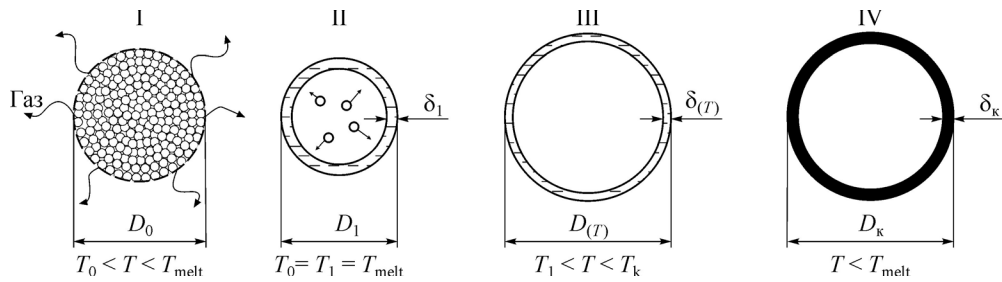


Рис. 1. Динамика образования полых микросферы в потоке плазмы.

Материал внутри первичной частицы расплавляется и под действием давления газа и поверхностного натяжения осажается на внутренней поверхности жидкой оболочки. На третьем этапе наблюдается формирование конечной оболочки. При нагреве частицы от  $T_{\text{melt}}$  до конечной температуры  $T_k$  давление в газовой полости будет возрастать, что приведет к увеличению диаметра полых частицы и уменьшению толщины ее оболочки. Значение конечной температуры не должно превышать температуру испарения кремнезема:  $T_k < T_{\text{vap}} = 3048$  К. При этом внешний  $D$  и внутренний  $d$  диаметры полых частицы и толщина оболочки  $\delta$  формируются под действием трех сил: силы давления газа внутри оболочки, силы поверхностного натяжения и силы внешнего давления. Определение значений диаметра полых частицы и толщины ее оболочки проводится из условия баланса этих сил. На четвертом этапе имеет место аморфизация оболочки при охлаждении частиц после выхода из высокотемпературной зоны.

Следует отметить, что температура, используемая при рассмотрении третьего этапа, является температурой в газовой полости. По сути, она может не совпадать с температурой поверхности. Выполним оценку перепада температур в частице на различных этапах прогрева.

На этапе инертного прогрева температурное поле описывается аналитическим решением уравнения теплопроводности с граничным условием третьего рода [12], которое выражается в виде ряда по собственным функциям задачи. Определяющим параметром в этом решении является число Био:

$$\text{Bi} = \frac{\alpha R}{\lambda_m} = \frac{\text{Nu}}{2} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_m}, \quad (1)$$

где  $\lambda_m$ ,  $\lambda_g$  — коэффициенты теплопроводности исходного материала частицы и окружающего газа. В рассматриваемых процессах  $\text{Bi} \leq 1$ . Как следует из аналитического решения, при  $\text{Bi} \leq 1$  к моменту безразмерного времени  $\tau = 0,1$  вклад второго члена ряда в решении [13] не превышает 1 % от разности  $T_g - T_0$  ( $T_g$  — температура окружающего газа,  $T_0$  — начальная температура частицы), то есть наступает регулярный режим нагрева; здесь  $\tau = \lambda_m t / (\rho_m c_m R^2)$ . К этому моменту профиль температуры в частице становится близким к параболическому. С другой стороны, к этому моменту температура поверхности ещё не достигает температуры плавления для рассматриваемых частиц, поэтому можно считать, что к началу второго этапа распределение температуры является параболическим.

При рассмотрении второго этапа нагрева перепад температур и время плавления можно оценить на основе приближенного решения классической задачи Стефана о распространении фронта фазового перехода вглубь частицы с граничным условием третьего рода на её поверхности. При этом температурное поле описывается уравнениями, которые в безразмерной форме имеют вид:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \theta_1}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r \leq 1 - \delta, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \frac{\tilde{a}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \right), \quad 1 - \delta < r \leq 1. \quad (3)$$

Граничные условия для (2), (3) записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} r = 1: \quad \tilde{\lambda} \frac{\partial \theta_2}{\partial r} &= \text{Bi}(1 - \theta_2), \\ r = 0: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial r} &= 0, \\ r = 1 - \delta: \quad Q \frac{d\delta}{d\tau} &= \tilde{\lambda} \frac{\partial \theta_2}{\partial r} - \frac{\partial \theta_1}{\partial r}, \quad \theta_1 = \theta_2 = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь геометрические величины отнесены к радиусу частицы  $R$ , безразмерное время  $\tau$  — к  $\lambda_m R^2 / (\rho_m c_m)$ , теплота плавления  $Q$  — к  $c_m (T_g - T_{\text{melt}})$ ; безразмерная температура  $\theta = (T_m - T_{\text{melt}}) / (T_g - T_{\text{melt}})$ ,  $\tilde{\lambda} = \lambda_l / \lambda_m$ ,  $\tilde{a} = \tilde{\lambda} \rho_m c_m / (\rho_l c_l)$ ,  $\delta$  — безразмерная толщина расплавленного материала, индексы  $m$  и  $l$  соответствуют исходному материалу частицы и его расплаву, 1 — области исходного фазового состояния, 2 — области расплава. В момент начала плавления  $\tau_1$  температура частицы имеет параболический профиль.

Для приближенного решения задачи Стефана воспользуемся интегральным методом [14]. Будем считать, что и в твердой фазе и в слое расплава температура имеет параболический профиль, деформация слоя расплавленного материала в процессе плавления не учитывается. При этом профили температуры с учетом граничных условий удобно представить в виде:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \frac{q_{m1}}{2} \left( \frac{r^2}{1 - \delta} - 1 + \delta \right), \\ \theta_2 &= \theta_s \left[ 1 - \left( \frac{1 - r}{\delta} \right)^2 \right] - \frac{q_s}{\tilde{\lambda}} (1 - r) + \frac{q_s}{\tilde{\lambda}} \frac{(1 - r)^2}{\delta}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $r$  — расстояние до центра частицы,  $q_{m1}$  — значение  $\partial \theta_1 / \partial r$  на границе раздела фаз,  $\theta_s$  — значение температуры на поверхности частицы,  $q_s = \text{Bi}(1 - \theta_s)$ . В начальный момент времени  $\delta = 0$ ,  $q_{m1} = q_s = \text{Bi}$ ,  $\theta_s = 0$ .

После подстановки (5) в (2), (3), умножения уравнений на  $r^2$  и интегрирования уравнений по области их определения получим:

$$A(\delta, \text{Bi}) \delta \frac{d\theta_s}{d\tau} + \frac{q_{m2}}{\tilde{\lambda}} f_2(\delta) \delta \frac{d\delta}{d\tau} = \frac{\tilde{a}}{\tilde{\lambda}} [q_s - (1 - \delta)^2 q_{m2}], \quad (6)$$

$$\frac{(1 - \delta)^2}{15} \cdot \frac{dq_{m1}}{d\tau} - \frac{4}{15} (1 - \delta) q_{m1} \frac{d\delta}{d\tau} = -q_{m1}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} A(\delta, \text{Bi}) &= f_0(\delta) - f_2(\delta) - \frac{\text{Bi}}{\tilde{\lambda}} \delta [f_1(\delta) - f_2(\delta)], \\ f_0(\delta) &= 1 - \delta + \frac{\delta^2}{3}, \quad f_1(\delta) = \frac{1}{2} - \frac{2}{3} \delta + \frac{\delta^2}{4}, \quad f_2(\delta) = \frac{1}{3} - \frac{\delta}{2} + \frac{\delta^2}{5}, \end{aligned}$$

Рис. 2. Значения толщины расплавленного слоя  $\delta$  (1, 3) и температуры поверхности частицы (2, 4) в зависимости от времени при  $Bi = 0,1$  (1, 2) и  $Bi = 1$  (3, 4).

$q_{m2}$  — значение  $\tilde{\lambda} \frac{\partial \theta_2}{\partial r}$  на границе раздела фаз. При этом условии на фазовом фронте примет вид

$$Q \frac{d\delta}{d\tau} = q_{m1} - q_{m2}. \quad (8)$$

Задача (6)–(8) с соответствующими начальными условиями интегрировалась численно неявным методом Эйлера с итерациями на каждом шаге по времени. Решение имеет смысл до момента времени, когда  $\delta = 1$ . Поскольку уравнение (6) в момент начала плавления имеет особую точку, на первом шаге по времени решение было получено путем разложения в ряды по  $(\tau - \tau_1)$ , главные члены которых имеют вид

$$q_{m1} = Bi [1 - 15(\tau - \tau_1)], \quad \delta = \frac{15}{2} \cdot \frac{Bi}{Q} (\tau - \tau_1)^2, \quad \theta_s = \frac{Bi}{\tilde{\lambda}} \delta.$$

На рис. 2 представлены полученные значения  $\delta$  и  $\theta_s$  в зависимости от безразмерного времени при  $Bi = 0,1, 1$ ; при этом были приняты следующие значения используемых параметров:  $Q = 0,05$ ,  $\tilde{a} = 1$ ,  $\tilde{\lambda} = 1$ . Из численного решения следует, что этап прохождения фронта плавления до центра завершается за время  $\Delta\tau < 1$ . Перепад температур между поверхностью частицы и ее центром к концу этого этапа зависит от параметра  $Bi$ : при малых  $Bi$  он мал ( $\theta_s = 0,1$  при  $Bi = 0,1$ ), но с ростом  $Bi$  возрастает ( $\theta_s = 0,45$  при  $Bi = 1$ ).

На третьем этапе рассматриваемого процесса можно считать, что температура в газовой полости однородна и зависит только от времени. При этом перепад температур поперек жидкого слоя будет экспоненциально убывать с ростом времени и уменьшением разности  $T_g - T_s$ . Количественную оценку данной разности на этом этапе легко получить путём рассмотрения уравнения теплопроводности в жидком сферическом слое с граничным условием 3-го рода на внешней поверхности и условием теплоизоляции — на внутренней. Условие теплоизоляции на внутренней поверхности можно использовать вследствие того, что сток тепла внутрь газовой полости мал вследствие малости массы газа в ней.

### Оценка морфологии полых частиц

Рассмотрим агломерированную частицу прекурсора диаметром  $D_0$  с пористостью  $\Pi$ . Масса конденсированной фазы в частице прекурсора определяется соотношением

$$m_k^{(1)} = \rho_k (1 - \Pi) V_0 = \rho_k (1 - \Pi) \frac{\pi D_0^3}{6}, \quad (9)$$

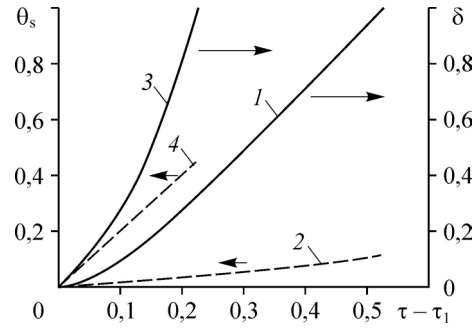
где  $V_0$  — объем частицы прекурсора.

В плазменном потоке формируется полая микросфера с внешним диаметром  $D$  и толщиной оболочки  $\delta$ . Масса конденсированной фазы в полых микросфере определяется соотношением

$$m_k^{(2)} = \rho_k \frac{\pi}{6} [D^3 - (D - 2\delta)^3]. \quad (10)$$

Безразмерная толщина оболочки имеет вид

$$\bar{\delta} = \delta / D. \quad (11)$$



Подставляя отношение (11) в формулу (10), получим:

$$m_k^{(2)} = \rho_k \frac{\pi}{6} D^3 \left[ 1 - (1 - 2\bar{\delta})^3 \right]. \quad (12)$$

Предположим, что в технологическом процессе уноса исходного материала из агломерированной частицы не происходит. Тогда из условия  $m_k^{(1)} = m_k^{(2)}$  и уравнений (9), (12) следует:

$$D_0^3 (1 - \Pi) = D^3 \left[ 1 - (1 - 2\bar{\delta})^3 \right]. \quad (13)$$

В работах [1, 9] предполагалось, что внешний диаметр полых частиц  $D$  практически равен диаметру агломерированных частиц  $D_0$  и слабо зависит от начальной пористости. С учетом допущения  $D_0 = D$  из (13) следует формула для оценки толщины оболочки:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt[3]{\Pi} \right). \quad (14)$$

Из (14) следует, что при нулевой пористости ( $\Pi = 0$ ) толщина оболочки равна половине диаметра частицы (частица сплошная), при  $\Pi \rightarrow 1$  толщина оболочки  $\delta \rightarrow 0$ . График зависимости  $\bar{\delta}(\Pi)$  приведен на рис. 3. Отметим, что если частица прекурсора состоит из сферических недеформируемых микрочастиц, то минимальное значение пористости  $\Pi = \left( 1 - \pi / \sqrt{18} \right) \approx 0,26$  достигается при плотной упаковке микрочастиц в виде гранецентрированной кубической решетки [15]. Если в процессе приготовления частиц прекурсора входящие в него микрочастицы подвергаются деформации, то пористость может быть меньше этого значения ( $\Pi < 0,26$ ).

### Модель образования полых частиц

Рассматривая процесс формирования морфологии полых микросфер, необходимо учитывать как исходную структуру пористых частиц, так и теплофизические характеристики

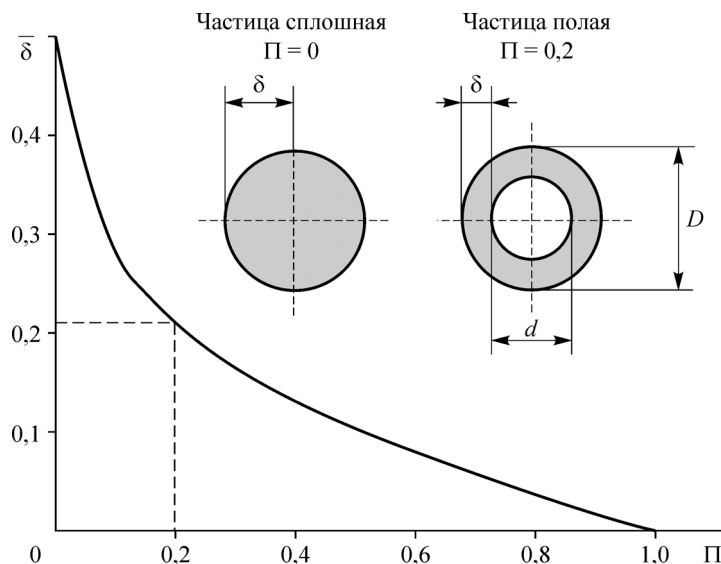


Рис. 3. Зависимость относительной толщины оболочки полых микросферы кремнезёма от пористости частицы прекурсора.

несущей среды (плазменный поток). Поскольку давление газа внутри частицы в процессе нагрева возрастает, то на первом этапе возможны следующие ситуации: поры сообщаются с внешней средой на протяжении всего этапа (в этом случае давление в порах незначительно отличается от давления окружающей среды и диаметр частицы не меняется); все поры являются замкнутыми и не сообщаются с внешней средой (при этом давление в порах возрастает и будет заметно отличаться от давления в окружающей среде); промежуточная ситуация: часть пор являются открытыми, часть — замкнутыми (при возрастании давления внутри закрытых пор они могут становиться открытыми вследствие растрескивания твердого материала).

На втором этапе нагрева идет сложный процесс плавления твердого вещества при изотермических условиях. Расплавленные элементы исходной частицы сливаются и образуют жидкую пленку на ее поверхности, которая препятствует свободному выходу газа. После завершения процесса плавления внутри частицы образуется газовая полость, изолированная от внешней среды.

На третьем этапе под действием нагрева давление в газовой полости будет возрастать, в результате чего газовая полость и частица в целом будут увеличиваться в объеме. Рассмотрим подробно третий этап процесса (нагрев частицы при  $T > T_1 = T_{\text{melt}}$ ). Равновесие внешнего жидкого слоя обеспечивается равенством внутреннего давления в полости  $p$  и суммы внешнего давления  $p_0$  и давления, обусловленного поверхностным натяжением на внешней и внутренней границах этого слоя:

$$p = p_0 + 4\sigma \left( \frac{1}{D} + \frac{1}{d} \right), \quad (15)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения расплава кремнезема.

Давление внутри газовой полости удовлетворяет уравнению состояния:

$$p = \frac{m}{V} \cdot \frac{R}{\mu} T, \quad (16)$$

где  $m$  — масса капсулированного газа в полости,  $V$  — объем полости,  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu$  — молярная масса газа,  $T$  — текущая температура газа.

Из (16) следует, что при нагреве частицы до температуры  $T$  выполняется соотношение

$$\frac{T}{T_1} = \frac{pV}{p_1V_1}, \quad (17)$$

где  $p_1, V_1$  — давление в полости и ее объем при температуре  $T_1 = T_{\text{melt}}$ .

Если газовая полость в любой момент времени имеет сферическую форму, то из (17) следует

$$\frac{T}{T_1} = \frac{p}{p_1} \left( \frac{d}{d_1} \right)^3, \quad (18)$$

где  $d_1$  — внутренний диаметр полости при  $T = T_1$ .

Кроме того, в любой момент времени выполняется закон сохранения массы (масса расплава в жидкой оболочке равна массе твердого вещества в исходной частице):

$$\rho_k \frac{\pi D_0^3}{6} (1 - \Pi) = \rho_k \frac{\pi}{6} (D^3 - d^3). \quad (19)$$

Из (19) следует

$$D_0^3 (1 - \Pi) = D^3 - d^3. \quad (20)$$

Для того, чтобы при заданной температуре  $T$  из уравнений (18), (20) определить  $D$  и  $d$ , необходимо знать их значения к моменту завершения второго этапа нагрева, то есть значения  $D_1$ ,  $d_1$ . Для оценки этих величин рассмотрим состояние частицы к моменту окончания её проплавления. Пусть к этому моменту объемная доля газа в замкнутых порах равна  $\alpha\Pi$  (значение  $\alpha$  может варьироваться в диапазоне  $0 \div 1$ ). Тогда масса газа в них к моменту начала плавления рассчитывается как

$$m^{(1)} = \rho_0 \frac{\pi D_0^3}{6} \alpha\Pi = \frac{p_0\mu}{RT_0} \cdot \frac{\pi D_0^3}{6} \alpha\Pi.$$

где  $\rho_0$  — плотность газа при  $T = T_0$ .

Если предположить, что газ, содержащийся перед началом плавления в открытых порах, не покидает частицу, а остается в образующееся газовой полости, то его массу можно оценить следующим соотношением:

$$m^{(2)} = \rho_1 \frac{\pi D_0^3}{6} (1-\alpha)\Pi = \frac{p_0\mu}{RT_1} \cdot \frac{\pi D_0^3}{6} (1-\alpha)\Pi,$$

где  $\rho_1$  — плотность газа в открытых порах при температуре плавления твердого каркаса  $T_1$ . Отсюда следует, что масса газа в полости составляет

$$m = m^{(1)} + m^{(2)} = \frac{p_0\mu}{RT_0} \cdot \frac{\pi D_0^3}{6} \left[ \alpha\Pi + (1-\alpha)\Pi \frac{T_0}{T_1} \right]. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (16) при  $T = T_1$ , получим

$$p_1 = p_0 \frac{T_1}{T_0} \left( \frac{D_0}{d_1} \right)^3 \left[ \alpha\Pi + (1-\alpha)\Pi \frac{T_0}{T_1} \right] = p_0 \left[ \alpha\Pi \frac{T_1}{T_0} + (1-\alpha)\Pi \right] \left( \frac{D_0}{d_1} \right)^3.$$

С другой стороны, в момент завершения плавления должно выполняться условие (15). Используя это условие, после некоторых преобразований можно получить уравнение

$$\left( \frac{d_1}{D_0} \right)^3 \left[ 1 + K \left( \frac{D_0}{D_1} + \frac{D_0}{d_1} \right) \right] = \alpha\Pi \frac{T_1}{T_0} + (1-\alpha)\Pi, \quad (22)$$

где  $K = 4\sigma/(p_0 D_0)$ .

Закон сохранения массы расплавленного материала (20) для момента завершения плавления можно записать в безразмерном виде:

$$\left( \frac{D_1}{D_0} \right)^3 - \left( \frac{d_1}{D_0} \right)^3 = 1 - \Pi. \quad (23)$$

Система уравнений (22), (23) позволяет определить значения  $d_1$ ,  $D_1$ .

Характеристики частицы при продолжении нагрева выше температуры плавления можно определить из уравнений (18), (20), которые при использовании полученного выражения для  $p_1$  после несложных преобразований сведутся к уравнениям (22), (23), где нужно опустить индекс «1». При этом толщина пленки расплавленного материала определится формулой  $\delta = 0,5(D-d)$ .

### Результаты расчетов

Система уравнений (22), (23) решалась численно в следующем диапазоне параметров:  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \leq D_0 \leq 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ ,  $\rho_k = 2650 \text{ кг/м}^3$ ,  $0,2 < \Pi \leq 0,6$ ,  $T_{\text{melt}} = 1993 \text{ К}$ ,  $\sigma = 0,37 \text{ Н/м}$ ,



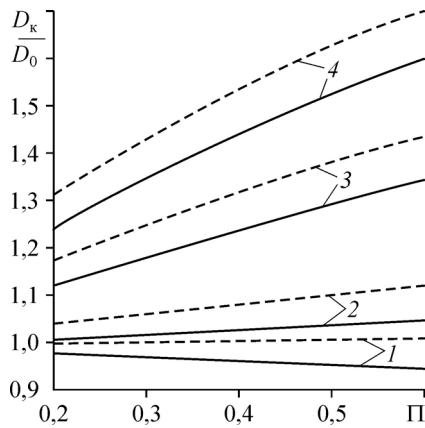


Рис. 4. Конечный диаметр частиц в зависимости от пористости частицы прекурсора.

$\alpha = 0$  (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4); сплошные кривые —  $K = 0,3$ , пунктирные —  $K = 0,1$ .

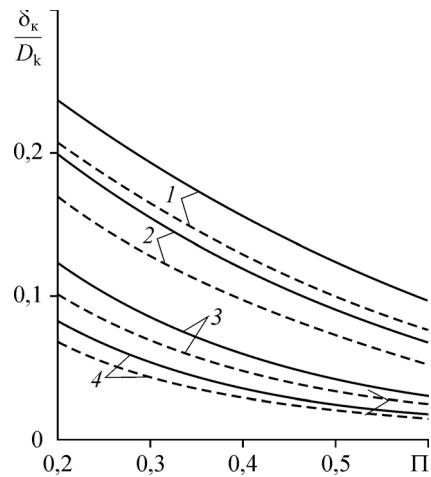


Рис. 5. Конечное значение относительной толщины оболочки полый микросферы кремнезёма в зависимости от пористости частицы прекурсора.

Обозначения см. на рис. 4.

$p_0 = 10^5$  Па,  $T_{\text{melt}} \leq T \leq T_{\text{var}}$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$ . При этом параметр  $K$  менялся в диапазоне  $0,1 \leq K \leq 0,3$ .

На рис. 4–7 представлены результаты численного решения системы уравнений (22) и (23). На рис. 4 показаны зависимости конечного диаметра частиц  $D_k$  от начальной пористости, а на рис. 5 представлены конечные значения относительной толщины жидкой оболочки  $\delta_k/D_k$ . Температура окончания нагрева  $T_{\text{var}}$  принималась равной 3048 К.

Как видно из рис. 4, если в частице не было замкнутых пор, то её конечный диаметр слабо отличается от начального. Причем для мелких частиц, для которых поверхностное натяжение существенно, он может оказаться даже меньше начального. Если же доля замкнутых пор значительна, то конечный диаметр становится больше начального, и при  $\alpha = 1$  это увеличение может достигать 70 %. С увеличением начального размера частиц влияние поверхностного натяжения ослабевает, и относительное значение конечного диаметра возрастает.

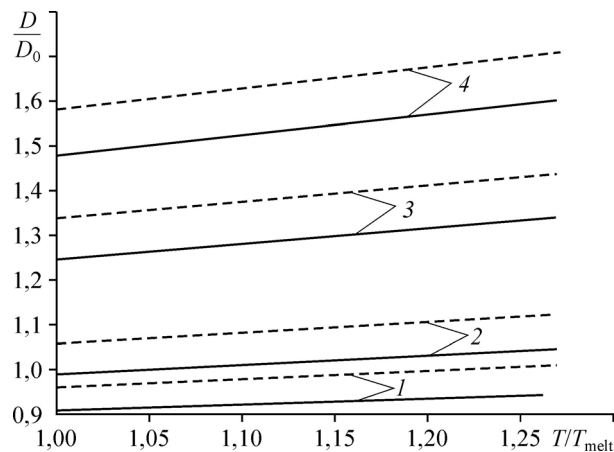


Рис. 6. Диаметр полый частицы в зависимости от температуры при нагреве после завершения плавления при  $\Pi = 0,6$ .

Обозначения см. на рис. 4.

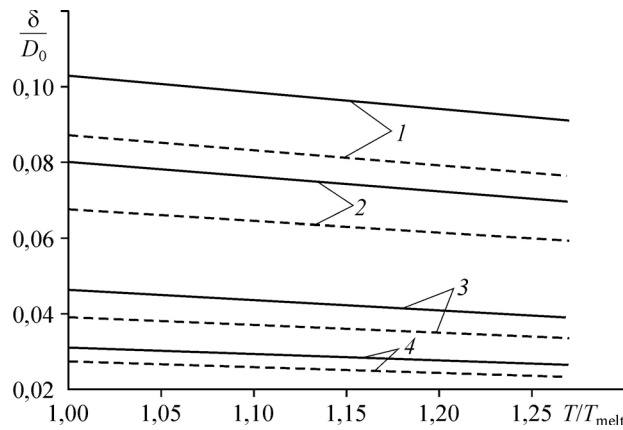


Рис. 7. Относительная толщина оболочки полых микросферы кремнезёма в зависимости от температуры при нагреве после завершения плавления при  $\Pi = 0,6$ . Обозначения см. на рис. 4.

На рис. 6 представлено изменение диаметра частиц при увеличении температуры после завершения плавления. Рис. 7 показывает аналогичные результаты для толщины жидкой оболочки. Как видно из рис. 6 и 7, изменение характеристик частицы с изменением температуры имеет практически линейный характер в рассматриваемом диапазоне температур. При этом диаметр частицы в процессе нагрева меняется незначительно во всех случаях.

Следует отметить, что параметр  $K$ , характеризующий влияние поверхностного напряжения, мал. Действительно, если  $D_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  м,  $\sigma = 0,37$  Н/м,  $p_0 = 10^5$  Па, то  $K = 0,3$ . С увеличением начального диаметра до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м значение  $K$  уменьшается до 0,1.

Если в уравнении (22) пренебречь членами, содержащими  $K$ , то можно получить следующие приближенные формулы:

$$\frac{d}{D_0} = \sqrt[3]{\alpha\Pi \frac{T}{T_0} + (1-\alpha)\Pi}, \quad \frac{D}{D_0} = 1 + \alpha\Pi \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right), \quad \frac{\delta}{D_0} = \frac{1}{2} \left( \frac{D}{D_0} - \frac{d}{D_0} \right). \quad (24)$$

Погрешность формул (24) при  $K = 0,3$  не превышает 10 % для величины  $D/D_0$  и 20 % для  $\delta/D_0$ ; при этом с уменьшением  $K$  (с увеличением начального диаметра) погрешность уменьшается. Если в уравнении (22) члены, содержащие  $K$ , вычислить с использованием (24), то можно получить более точную оценку:

$$\frac{D_0}{d} = \frac{D_0}{d^{(0)}} \sqrt[3]{1 + K \left( \frac{D_0}{D^{(0)}} + \frac{D_0}{d^{(0)}} \right)}, \quad \frac{D}{D_0} = \sqrt[3]{1 - \Pi + \left( \frac{d}{D_0} \right)^3}, \quad (25)$$

где величины с верхним индексом (0) вычисляются по формулам (16).

Погрешность формул (25) при  $K = 0,3$  не превышает 1 % для  $D/D_0$  и 2 % — для  $\delta/D_0$ .

### Выводы

Предложена физико-математическая модель процесса формирования полых микросфер при нагреве и плавлении пористых частиц кремнезема (прекурсора) в потоке низкотемпературной плазмы. В отличие от известных методов данная модель учитывает частичное капсулирование газа при образовании оболочки из расплава.

В результате проведенных численных расчетов установлено следующее.

1. Значения внешнего и внутреннего диаметров жидкой пленки, а также ее толщина, определяются главным образом в процессе плавления и слабо меняются при дальнейшем нагреве.

2. Значения конечного диаметра частиц сильно отличаются в случаях открытых и замкнутых пор. В рассмотренных случаях это отличие достигало 70 %.

3. При малом количестве замкнутых пор ( $\alpha < 0,1$ ) значение конечного диаметра частицы слабо отличается от начального диаметра частицы прекурсора.

### Список литературы

1. Гуляев И.П., Солоненко О.П. Моделирование поведения полых частиц  $ZrO_2$  в плазменной струе с учетом их термического расширения // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20, № 6. С. 789–802.
2. Shinkareva E.V., Safonova A.M. Conductive paints made from nickel-plated glass microspheres // Glass and Ceramics. 2007. Vol. 64, No. 9. P. 316–317.
3. Semenov V., Rozovskaya T., Oreshkin D. Properties of the dry masonry mixtures with hollow ceramics microspheres // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 860. P. 1244–1247.
4. Wang Q., Wang D., Chen H. The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete // Cement and Concrete Composites. 2017. Vol. 83. P. 125–137.
5. Левицкий В.С., Максимов А.И., Мошников В.А., Теруков Е.И. Исследование структуры и состава пленочных золь-гель-систем  $CoO_x-SiO_2$  // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, № 2. С. 270–275.
6. Kawashita M., Matsui N., Li Z., Miyaza T. Preparation of porous yttrium oxide microparticles by gelation of ammonium alginate in aqueous solution containing yttrium ions // J. Materials Sci.: Materials in Medicine. 2010. Vol. 21, No. 6. P. 1837–1843.
7. Жуков А.С., Архипов В.А., Бондарчук С.С., Гольдин В.Д. Оценка морфологии частиц при плазмохимическом синтезе керамических порошков // Химическая физика. 2013. Т. 32, № 12. С. 52–58.
8. Arkhipov V.A., Kozlov E.A., Zharova I.K., Titov S.S., Usanina A.S. Evolution of a liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere // Arabian J. Geosciences. 2016. Vol. 9, No. 2. P. 1141–11410.
9. Solonenko O.P., Gulyaev I.P., Smirnov A.V. Thermal plasma processes for production of hollow spherical powders: theory and experiment // J. Thermal Sci. and Technology. 2011. Vol. 6, No. 2. P. 219–234.
10. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Аньшаков А.С., Кузьмин В.И. Моделирование процесса получения полых частиц кремнезема в плазменном потоке. Ч. 1. Динамика движения и нагрева пористых частиц // Теплофизика и аэромеханика. 2019. Т. 26, № 1. С. 147–160.
11. Солоненко О.П. Критерияльные условия формирования полых микросфер при плазменной обработке агломерированных частиц // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21, № 6. С. 767–778.
12. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
13. Стернин Л.Е., Шрайбер А.А. Многофазные течения газа с частицами. М.: Машиностроение, 1994. 320 с.
14. Мучник Г. Ф., Рубашов И. Б. Методы теории теплообмена. Ч. 1. Теплопроводность. М.: Высшая школа, 1970. 289 с.
15. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990. 792 с.

*Статья поступила в редакцию 27 августа 2018 г.,  
после доработки — 11 февраля 2020 г.,  
принята к публикации 28 апреля 2020 г.*