

## Моделирование спекания оксида иттрия методом фазового поля с учетом большого количества зерен

*Д. И. Прохоров<sup>1\*</sup>, Я. В. Базайкин<sup>1</sup>, В. В. Лисица<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт математики им. С. Л. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Российская Федерация

\* e-mail: prokhorovdi@ipgg.sbras.ru

**Аннотация.** Компьютерное моделирование процесса спекания позволяет изучить внутренние свойства образца, измерение которых химическими или физическими методами может быть трудным и дорогим. Интерес к изучению свойств оксида иттрия вызван тем, что его можно использовать для деактивации сорбентов из оксида кальция, которые используются для поглощения углекислого газа. Наиболее перспективным подходом к моделированию спекания является метод фазового поля. Однако, при использовании данного метода, с ростом числа зерен в образце значительно растут требования к вычислительным ресурсам. Поэтому, при изучении свойств больших образцов оксида иттрия необходим особый подход к реализации метода фазового поля. В работе приведено описание алгоритма, позволяющего отслеживать отдельные зерна с целью уменьшения вычислительных затрат, показана возможность моделирования спекания образцов состоящих из 8000 зерен.

**Ключевые слова:** спекание, фазовое поле, оксид иттрия

## Sintering simulation of the yttrium oxide with a large number of grains using the phase-field method

*D. I. Prokhorov<sup>1\*</sup>, Ya. V. Bazaikin<sup>1</sup>, V. V. Lisitsa<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Sobolev Institute of Mathematics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

\* e-mail: prokhorovdi@ipgg.sbras.ru

**Abstract.** Computer simulation of the sintering process makes it possible to study the internal properties of the sample, the measurement of which by chemical or physical methods can be difficult and expensive. The interest in studying the properties of yttrium oxide is caused by the fact that it can be used to deactivate sorbents from calcium oxide, which are used to absorb carbon dioxide. The most promising approach to sintering modeling is the phase-field method. However, when using this method, with an increase in the number of grains in the sample, the requirements for computing resources significantly increase. Therefore, when studying the properties of large samples of yttrium oxide, a special approach to the implementation of the phase-field method is necessary. The paper describes an algorithm that allows tracking individual grains to reduce computational effort and shows the possibility of modeling the sintering of samples consisting of 8000 grains.

**Keywords:** sintering, phase-field, yttrium oxide

### *Введение*

Углекислый газ является основным антропогенным парниковым газом, способствующим глобальному потеплению. Большие выбросы  $CO_2$  в атмосферу вызваны растущим потреблением не возобновляемых ископаемых видов топлива.

Дополнительными источниками  $CO_2$  в атмосферу являются сельское хозяйство, техногенные и природные катастрофы, в результате которых бесконтрольно сгорает большое количество органических веществ. Для ограничения этих выбросов и снижения их негативного воздействия на окружающую среду требуется разработка технологий улавливания и хранения  $CO_2$ . Одним из вариантов снижения выбросов парниковых газов является улавливание и хранение  $CO_2$ , поступающего из крупных стационарных источников с помощью твердых сорбентов [1, 2]. Многочисленные исследования по этой теме предполагают, что сорбенты на основе кальция могут быть использованы для эффективного улавливания  $CO_2$  при высоких температурах на основе обратимости реакции  $CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$ .

С точки зрения своей стоимости известняк должен иметь достаточно очевидное преимущество [3, 4]. Сорбенты на основе  $CaO$  обладают близкой к стехиометрической сорбционной емкостью по  $CO_2$ . Однако основной задачей является преодоление потери сорбционной емкости в ходе циклической реакции рекарбонизация-разложение из-за спекания сорбента [5, 6]. Один из способов - деактивации сорбентов на основе  $CaO$  матрицей из оксида иттрия. Кристаллиты  $Y_2O_3$  имеют прямоугольную форму и сохраняют ее при спекании [7]. Это позволяет увеличить площадь поверхности порового пространства и делает  $Y_2O_3$  эффективным кандидатом в качестве матрицы для сорбентов на основе  $CaO$ .

Для моделирования спекания используется метод фазового поля [8]. Отличительной особенностью метода фазового поля является то, что для описания плотности и параметров порядка частиц используются непрерывные функции, которые принимают постоянное значение в частицах и плавно меняются на границе. Одна из возможных моделей – система уравнений Кана-Хиллиарда [9] и Аллена-Кана [10]. Эволюция плотности описывается консервативным уравнением Кана-Хиллиарда. Уравнения Аллена-Кана описывают поведение параметра порядка. Причем количество уравнений Аллена-Кана совпадает с числом различных параметров порядка. Поэтому, моделирование образцов с большим числом зерен является нетривиальной вычислительной задачей.

В работе представлены результаты моделирования спекания оксида иттрия с помощью алгоритма, который позволяет отслеживать отдельные частицы, и вычислять параметры порядка в небольшой области содержащей частицу.

### ***Методы и материалы***

Модель спекания, использованная в данной работе, подробно описана в [11]. Обозначим плотность как  $\rho$ , а параметры порядка как  $\eta_i, 1 \leq i \leq I$ , где  $I$  – число частиц. Изменение этих параметров происходит так, чтобы минимизировать полную свободную энергию системы [9]

$$F = \int \left( f(\rho, \eta_1, \dots, \eta_I) + \frac{1}{2} \beta_\rho |\nabla \rho|^2 + \frac{1}{2} \beta_\eta \sum_i |\nabla \eta_i|^2 \right) d\Omega, \quad (1)$$

Где параметры  $\beta_\rho$  и  $\beta_\eta$  связаны с поверхностной энергией материала и его энергией на границе зерен. Плотность локальной свободной химической энергии  $f$  выбрана так, чтобы иметь минимум в  $I + 1$  точке:  $\{(0, 0, 0, \dots, 0); (1, 1, 0, \dots, 0); (1, 0, 1, \dots, 0); \dots; (1, 0, 0, \dots, 1)\}$ . Таким образом система уравнений состоит из одного уравнения Кана-Хиллиарда [9]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla \frac{\delta F}{\delta \rho}, \quad (2)$$

и  $I$  уравнений Аллена-Кана [10]:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = -L \nabla \frac{\delta F}{\delta \eta_i}, \quad 1 \leq i \leq I. \quad (3)$$

Для решения уравнений (2) и (3) используется метод Эйлера. Пространственные производные дискретизированы центральными конечными разностями с одинаковым шагом сетки для всех направлений.

Чтобы уменьшить количество вычислительных ресурсов необходимых для моделирования образцов с большим числом зерен, эволюция параметров  $\eta_i$  вычислялась только в небольших областях  $\Omega_i$ , содержащих частицу. Так как в процессе спекания размер частиц меняется, эти области тоже нужно изменять. Для этого используется алгоритм, описанный ниже.

Будем считать, что уровень  $\eta_i = 0.5$  является границей зерна. Тогда обозначим минимальное расстояние между границей зерна  $i$  и  $\partial\Omega_i$  как  $mindist_i$ , аналогично  $maxdist_i$  — максимальное расстояние между этими границами. Алгоритм состоит из следующих шагов:

1. В начале  $\Omega_i, \forall i$  выбираются так, чтобы  $mindist_i = maxdist_i = F_{start}$ .
2. Затем, каждые  $T_r$  шагов модельного времени для каждой из областей проверяется условие  $mindist_i > F_{min}$ .
3. Те области, для которых условие не выполняется, увеличиваются так, чтобы этот домен увеличивается так, чтобы  $mindist_i = F_{start}$ .
4. Каждые  $T_{fr}$  единиц модельного времени все области изменяются так, чтобы  $mindist_i = maxdist_i = F_{start}$ . Это позволяет исключить области, соответствующие исчезнувшим зернам.

Значение физических параметров  $Y_2O_3$  приведены в табл. 1. Часть этих параметров получена в работе [12]. Они были дополнены согласно соображениям [13], и конвертированы в параметры модели как описано в [14].

В качестве начальной конфигурации используется регулярная упаковка кубов, повернутых случайным образом, так как кристаллиты  $Y_2O_3$  имеют прямоугольную [7]. Размер кристаллитов  $\sim 14$  нм. Подготовлено два образца:  $S_{16}$ , состоящий из 4096 кубов и  $S_{20}$ , состоящий из 8000 кубов.

Таблица 1

Параметры  $Y_2O_3$ 

$\gamma_s$	Поверхностная энергия		1.82	Дж/м <sup>2</sup>
$\gamma_{gb}$	Энергия границы зерен		1.43	Дж/м <sup>2</sup>
$D_{vol}$	Коэффициент объемной диффузии		$6.14 * 10^{-22}$	м <sup>2</sup> /с
$D_{vap}$	Коэффициент диффузии испарения		$3.07 * 10^{-22}$	м <sup>2</sup> /с
$D_{surf}$	Коэффициент поверхностной диффузии		$6.14 * 10^{-19}$	м <sup>2</sup> /с
$D_{gb}$	Коэффициент диффузии на границе зерен		$6.14 * 10^{-19}$	м <sup>2</sup> /с
$D_a$	Коэффициент диффузии сквозь границу зерен		$6.14 * 10^{-19}$	м <sup>2</sup> /с
$T$	Температура		1173	К
$V_m$	Молярный объем		$45.1 * 10^{-6}$	м <sup>3</sup> /моль
$t$	Время спекания		7200	с

**Результаты**

Таблица 2

## Параметры образцов

Образец	Число кубов	Размер сетки	Время вычислений	Необходимый объем памяти
S <sub>16</sub>	4096	294 <sup>3</sup>	36.5 ч	4.8 Гб
S <sub>20</sub>	8000	358 <sup>3</sup>	74 ч	9.2 Гб

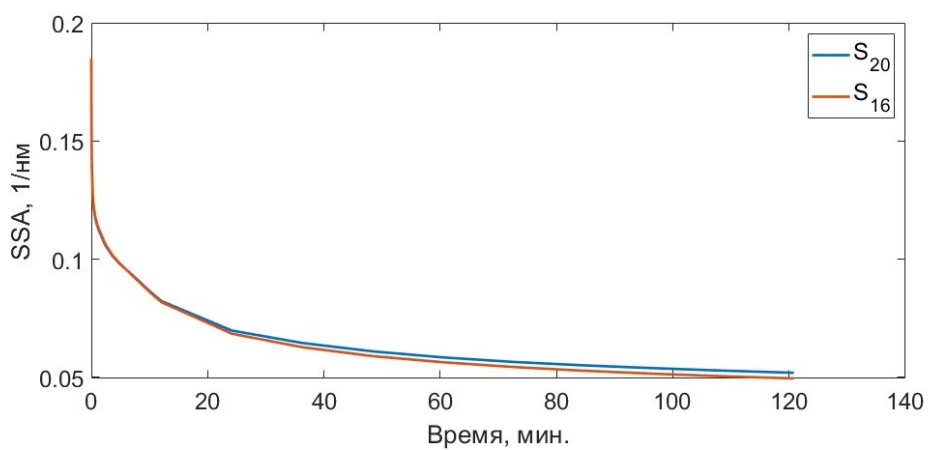


Рис. 1. Зависимость SSA от времени

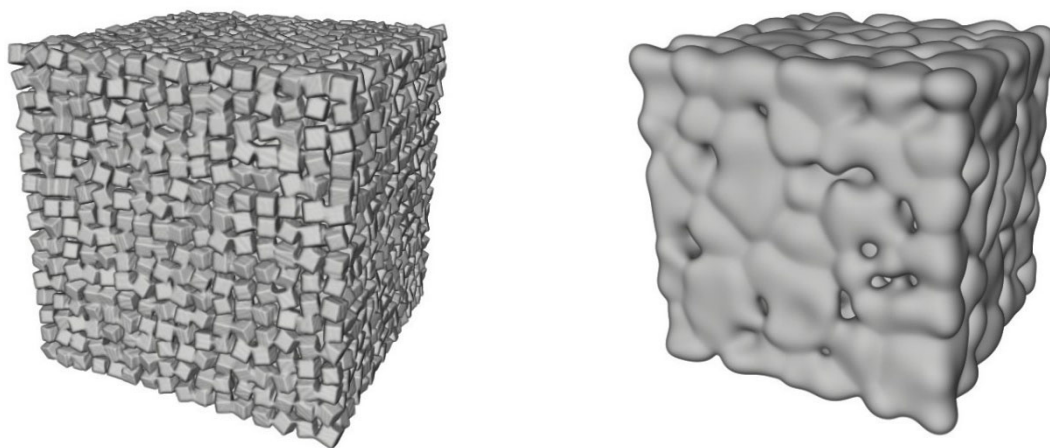


Рис. 2. Образец  $S_{16}$  при  $t = 0$  (слева) и  $t = 120$  (справа)

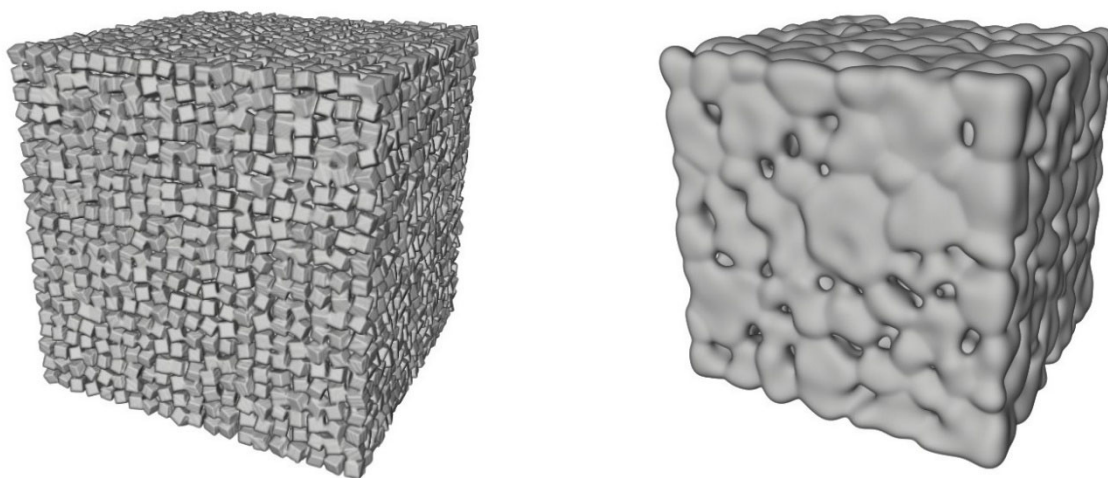


Рис. 3. Образец  $S_{16}$  при  $t = 0$  (слева) и  $t = 120$  (справа)

## Обсуждение

Эксперименты были проведены на вычислительном узле с процессором Intel Xeon E5 2697 v3 и ускорителем NVIDIA K40. В табл. 2 указан объем памяти не обходимы для моделирования. Для образца  $S_{16}$  это 4.8 Гб, а для образца  $S_{20}$  это 9.2 Гб. Это позволило параллелизовать вычислительную схему с помощью GPU, так как ускоритель NVIDIA K40 имеет 12 Гб памяти.

Значения  $SSA = S/V$ , вычислено так, чтобы учесть площадь внутренних пор, как это описано в [13]. На рис. 1 показано, что  $SSA$  ведет себя одинаково для обоих образцов, как это и должно быть.

На рис. 2 и рис.3, изображены образцы до и после спекания. В обоих экспериментах после двух часов модельного времени произошел значительный рост зерен, что является естественным процессом сопровождающим спекание.

## Заключение

Основным результатом работы является реализация алгоритма, позволяющего моделировать спекание образцов состоящих из нескольких тысяч частиц. С помощью алгоритма проведено моделирование спекания образцов с параметрами соответствующими  $Y_2O_3$ . В будущем планируется сравнение полученных значений  $SSA$  с результатами порометрии реальных образцов  $Y_2O_3$ .

## Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 21-71-20003). Для выполнения расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного Центра "Политехнический".

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Shiyi Chen, Zhao Sun, Qi Zhang, Jun Hu, Wenguo Xiang. Steam gasification of sewage sludge with CaO as CO<sub>2</sub> sorbent for hydrogen-rich syngas production // Biomass and Bioenergy. – 2017. – Vol. 107. – P. 52-62.
2. Lida Rahmanzadeh, Majid Taghizadeh. Sorption-enhanced ethanol steam reforming on Ce-Ni/MCM-41 with simultaneous CO<sub>2</sub> adsorption over Na- and Zr- promoted CaO based sorbent // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 21238-21250.
3. ShaoYun Shan, AiHua Ma, YiCheng Hu, QingMing Jia, YaMing Wang, JinHui Peng. Development of sintering-resistant CaO-based sorbent derived from eggshells and bauxite tailings for cyclic CO<sub>2</sub> capture // Environmental Pollution. – 2016. – Vol. 208. – P. 546-552.
4. Shanchuan He, Yicheng Hu, Tianding Hu, Aihua Ma, Qingming Jia, Hongying Su, Shaoyun Shan. Investigation of CaO-based sorbents derived from eggshells and red mud for CO<sub>2</sub> capture // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. – Vol. 701. – P. 828-833.
5. Diego Alvarez, J. Carlos Abanades. Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO<sub>2</sub> // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – №44. – P. 5608-5615.
6. Gemma Grasa, J. Carlos Abanades, and Edward J. Anthony Effect of Partial Carbonation on the Cyclic CaO Carbonation Reaction // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – №48. – P. 9090-9096.
7. Vladimir S. Derevschikov, Janna V. Veselovskaya, Tatyana Yu. Kardash, Dmitry A. Trubitsyn, Aleksey G. Okunev. Direct CO<sub>2</sub> capture from ambient air using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite sorbent // Fuel. – 2014. – Vol. 127. – P. 212-218.

8. Nele Moelans, Bart Blanpain, Patrick Wollants. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution // *Calphad*. – 2008. – Vol. 32. – P. 268-294.
9. John W. Cahn and John E. Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // *J. Chem. Phys.* – 1958. №28. – P. 258-267.
10. S.M Allen, J.W Cahn. Ground state structures in ordered binary alloys with second neighbor interactions // *Acta Metallurgica*. – 1972. – Vol. 20. - P. 423-433.
11. Yu U. Wang. Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – P. 953-961.
12. Triantafyllou, G., Angelopoulos, G., Nikolopoulos, P. Surface and grain-boundary energies as well as surface mass transport in polycrystalline yttrium oxide // *Journal of Materials Science*. – 2009. – №45. – P. 2015-2022.
13. Johannes Hötzer, Marco Seiz, Michael Kellner, Wolfgang Rheinheimer, Britta Nestler. Phase-field simulation of solid state sintering // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 164. – P. 184-195.
14. Karim Ahmed, Janne Pakarinen, Todd Allen, Anter El-Azab. Phase field simulation of grain growth in porous uranium dioxide // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 446. –P. 90-99.

© Д. И. Прохоров, Я. В. Базайкин, В. В. Лисица, 2022