МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут комп’ютерної фізики та енергетики

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

за освітньо-кваліфікаційним рівнем «магістр»

«Конвекція при русі рідких включень в кристалах»

Виконав: студент 2 курсу, групи НФ-61

Соколенко Роман Станіславович

Спеціальність :

105 «прикладна фізика та наноматеріали»

Освітня програма:

«Прикладна фізика нетрадиційної енергетики»

Керівник: к. ф.-м. н., доцент Кулик О. П.

Рецензент:

Харків – 2021 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики

Кафедра _____фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології_____

Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) _____магістр_____

Спеціальність _____105 прикладна фізика та наноматеріали_____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ __Кулик О.П.___

підпис ініціали,прізвище

"____"_____20___року

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

_____Соколенку Роману Станіславовичу_____

(прізвище, ім'я, по батькові студента)

1. Тема роботи «Конвекція при русі рідких включень в кристалах»,

керівник роботи Кулик Олександр Петрович, канд. фіз.-мат. наук, доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "___"_____20__року №___

2. Строк подання студентом роботи_____

3. Перелік питань, які потрібно розробити: Проаналізувати сучасний стан проблеми виникнення конвекційного тепломасопереносу при кристалізації із розчинів; навести огляд технологій вирощування кристалів з урахуванням конвекційних потоків, зокрема, отримання кристалів білка з біологічних розчинів;

дослідити процес виникнення конвеції при русі рідких включень в термічно напружених кристалах.

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Аналітичний огляд основних причин виникнення рушійних сил конвективного тепломасопереносу в рідких середовищах
2	Аналіз актуальних прикладних задач, пов'язаних з виникненням природньої конвекції при рості кристалів із розчинів, а також наукових задач, що висувають кристалографія та біологія
3	Теоретичний опис Релєєвської конвекції у горизонтальному шарі в'язкої нестисливої рідини, що підігрівається знизу, з твердими границями
4	Аналіз результатів експериментальних досліджень впливу конвективного ефекту на рух рідких включень в термічно напружених кристалах
5	Теоретичні дослідження умов виникнення природньої конвекції при русі рідкого включення в термічно напруженому кристалі
6	Висновки

5. Дата видачі завдання _____

Студент Соколенко Р.

_____ підпис ініціали, прізвище

Керівник роботи _____ Кулик О.П.

підпис ініціали, прізвище

Реферат

Соколенко Роман Станіславович «Конвекція при русі рідких включень в кристалах» (випускна робота магістра). – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2021 – 52 с.

Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків; містить 23 рисунка, 1 таблицю, список використаних джерел з 29 найменувань.

Проаналізовано сучасний стан проблеми виникнення конвекційного тепломасопереносу при кристалізації із розчинів. Експериментально досліджено характерні особливості руху рідких включень в термічно напружених кристалах кам'яної солі. Наведено інтерпретацію впливу конвективного ефекту на характер термічно індукованого руху включень на основі динамічної моделі.

Ключові слова: включення насиченого розчину, термічно напружений кристал, природня конвекція, динамічна модель.

Abstract

Sokolenko Roman Stanislavovich "Convection in the motion of liquid inclusions in crystals" (master's thesis). - Kharkiv: KhNU. VN Karazin, 2021 - 52 p.

The work consists of an introduction, three sections, conclusions; contains 23 figures, 1 tables, a list of used sources of 29 items.

The current state of the problem of convective heat and mass transfer during crystallization from solutions is analyzed. The characteristic features of the motion of liquid inclusions in thermally stressed rock salt crystals have been investigated experimentally. The interpretation of the influence of the convective effect on the nature of thermally induced motion of inclusions on the basis of a dynamic model is given.

Key words: saturation solution inclusion, thermally stressed crystal, natural convection, dynamic model.

Зміст

Вступ……...7

Розділ 1. Роль конвективного тепломасопереносу у формуванні властивостей сучаснихматеріалів……...……9

1.1. Способи і методики вирощування кристалів з розчинів…….....9

1.2. Класифікація різновидів переносу маси при кристалізації з розчинів.....12

1.3. Конвективний теплообмін ……..……15

1.4. Актуальні прикладні задачі, пов'язані з виникненням конвекції при рості кристалів із розчинів. 19

Розділ 2. Конвективний ефект при русі рідких включень в кристалах..... 21

2.1. Релєєвська конвекція у горизонтальному шарі в'язкої нестисливої рідини, що підігрівається знизу, з твердими границями ……..…….....21

2.2. Рух рідких включень в термічно напружених кристалах …….……..30

Розділ 3. Дослідження впливу природньої конвекції на кінетику руху рідких включень в термічно напружених кристалах……...…32

3.1. Установка для дослідження термічно індукованого руху рідких включень в оптично прозорих кристалах……...…32

3.2. Експериментальні дослідження руху включень індукованого неоднорідним розподілом температури …….……35

3.3. Теоретичне обґрунтування умов виникнення природньої конвекції в процесі термічно індукованого руху включень ……..…40

Висновки……...48

Список використаних джерел…….49

ВСТУП

Відомо, що на процеси кристалізації з розчинів, розплавів та щільних газових середовищ можуть впливати конвективні потоки. Керування конвективним перенесенням речовини та тепла при кристалізації – досить складний технологічний процес. Як структурна досконалість вирощених кристалів, так і їх стехиометрический склад залежать від знання особливостей технології.

Однак поблизу твердої кристалічної поверхні завжди є нерухомий шар, в якому перенос відбувається внаслідок молекулярної дифузії або теплопровідності. Дифузійне перенесення через об’єм ростового середовища може відбуватися, наприклад, при рості кристалів у пересичених твердих розчинах, гелях або в особливих умовах, коли конвекція рідини пригнічена в умовах невагомості, під дією силових полів різної природи та ін. Проблема розуміня механізмів конвективних потоків в наш час актуальна у зв'язку з необхідністю керування ними при вирощуванні кристалів білка з розчинів.

Кристалізація білка надзвичайно важлива в структурній біології, при очищенні білків, доставці ліків і т. д. При рентгеноструктурних дослідженнях білкових молекул, які необхідні для розуміння функцій білків, є потреба в ідеальних зразках монокристалів. Одним з методів отримання таких зразків є пародифузійний метод кристалізації білка, при якому кристали ростуть всередині краплі, що випаровується.

Однак цей метод важко використовувати систематично через складність та різноманітність пов'язаних з ним гідродинамічних процесів. При його використанні виникають труднощі, пов'язані не тільки з адекватною відтворюваністю результатів, але з вичерпним описом процесів, що відбуваються. Усе це істотно впливає на використання та поширення данного методу вирощування кристалів білка.

Раніше було систематично вивчено рух рідких включень у нерівномірно напружених кристалах та продемонстровано переваги умов мікрокристалізації в об’ємі включень. Дійсно, при низьких термодинамічних рушійних силах процесу кристалізації, обумовлених неоднорідним розподілом температури, густини дислокацій або точкових дефектів радіаційного походження, у включенні можуть виникати умови для чисто дифузійного масо та теплоперенесення.

Разом з тим, питання про походження та роль конвекції в рідкому середовищі включень зі значними рушійними силами, зокрема, про кінетику руху включень та процеси мікрокристалізації в цілому, залишаються відкритими. Той факт, що об’єм розчину у включенні є замкненим і достатньо малим, дозволяє забезпечити низькі значення недо- та пересичень в них, а також, зберегти високий ступінь чистоти розчину. За таких умов переміщення включення відносно кристала відбувається за рахунок дифузійного перенесення речовини матриці з лобної поверхні включення до його задньої поверхні. Найбільш інформативним як для вивчення процесів росту і розчинення, так і для прикладного матеріалознавства, є вивчення руху включень у полі неоднорідності, що повязана з градієнтом температури.

Основна ідея полягає в тому, щоб проаналізувати стійкість рідини до конвекції за заданих умов і відомих характеристик кристала і розчину у включенні, і зробити висновки про роль конвекції у русі включення в полі температурного градієнта. У зв’язку з цим, в роботі ставились завдання:

- проаналізувати сучасний стан проблеми виникнення конвекційного тепломасопереносу при кристалізації із розчинів;
- дослідити процес виникнення конвекції при русі рідких включень в термічно напружених кристалах.

РОЗДІЛ І Роль конвективного тепломасопереносу у формуванні властивостей сучасних матеріалів

1.1. Способи і методики вирощування кристалів з розчинів

Розчини в основному характеризуються концентрацією складових речовин та температурою. Розглянемо типову діаграму розчинності двох компонентів рис.1.

Точка А відповідає чистому компоненту А, точка В - чистому компоненту В, проміжні точки на лінії АВ відображають пропорції суміші А + В в заданому масштабі. Весь діапазон концентрацій розділений лінією насичених розчинів (кривої розчинності) FEG на дві зони: ненасичені та перенасичені розчини. В області ненасичених розчинів кристали розчиняються, в області пересичених розчинів - кристалізація (праворуч від точки Е речовина В кристалізується з розчинів, а зліва - речовина А). У лінії FEG кристали перебувають у рівновазі з розчином, тобто. немає ні зростання, ні розчинення.

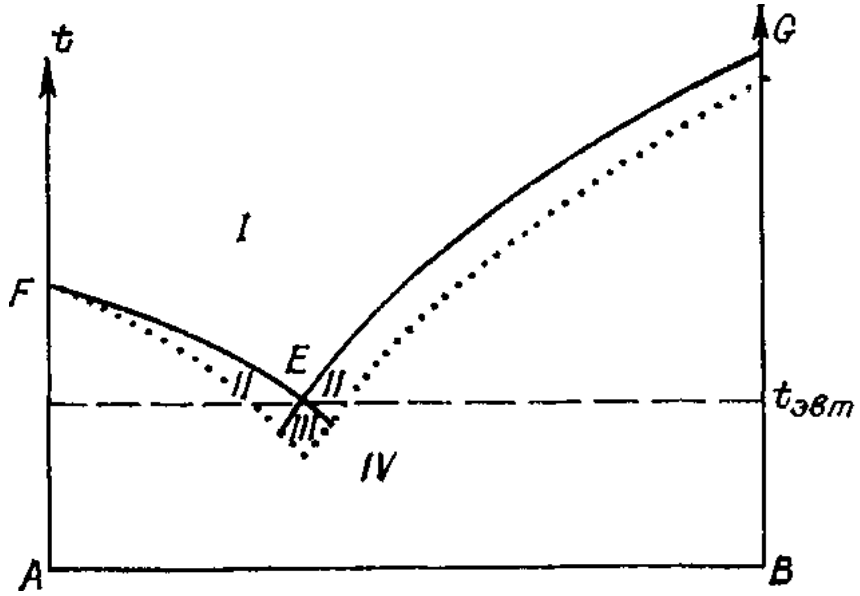


Рис. 1. Діаграма стану двокомпонентної системи з евтектикою

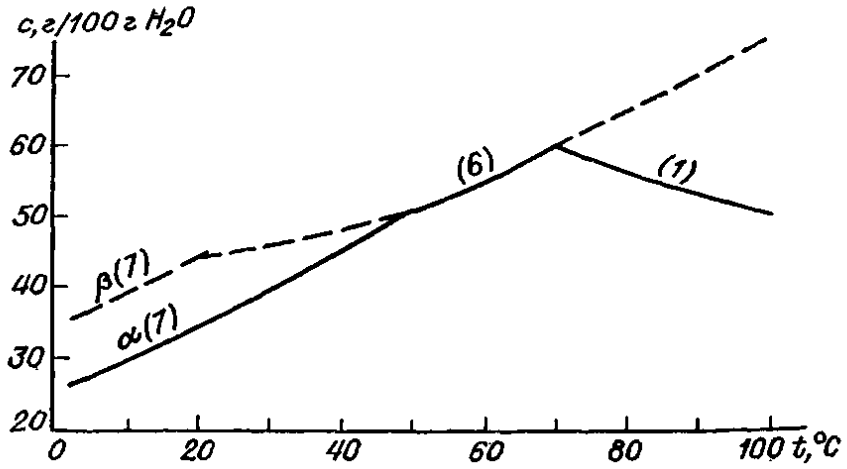


Рис. 2. Діаграма розчинності $MgSO_4$ у воді

При цьому розчин на лінії FE насичений відносно A, лінії EG - відносно B і в точці E (точка евтектики) - відносно обох речовин. Обидві речовини кристалізуються в ділянці 3. Рішення зі складом, відповідним ділянці IV, не існують.

Кордон між областю IV та областю можливих рішень вище апроксимується, що пов'язано з особливостями поведінки перенасичених розчинів.

Графік на рис. 1 відповідає випадку, коли компонент A не повністю міститься в кристалічній структурі речовини B і навпаки, тобто. немає змішування між двома компонентами у твердому стані (речовини не ізоморфні один одному.). Як розчинник зазвичай використовується речовина з нижчою температурою плавлення (у разі A), тому нас цікавить права частина діаграми. Як і рис. 1, концентрація насичених розчинів B A збільшується з підвищенням температури. Це стосується переважної більшості речовин. Однак у поодиноких випадках розчинність зменшується з підвищенням температури: $Li2S0_4$, $MgSO_4$. H_2O у воді Рис.2.

Розчинність характеризується абсолютним значенням розчинності та її температурним коефіцієнтом, що дорівнює зміні розчинності при зміні

температури на 1°С. Температурний коефіцієнт розчинності може бути позитивним (розчинність збільшується) або негативним (розчинність зменшується з температурою). Якщо речовина В являє собою кілька поліморфних модифікацій або кристалогідратів з різним вмістом води, на кривій розчинності (рис. 2, 3) виявляються злами, що відповідають температурам перетворення цих фаз.

Шляхом продовження гілок кривої за точку зламу на ній в область пересичених розчинів одержують метастабільні (нестабільні) криві рівноваги однієї кристалічної форми з пересиченим розчином іншої.

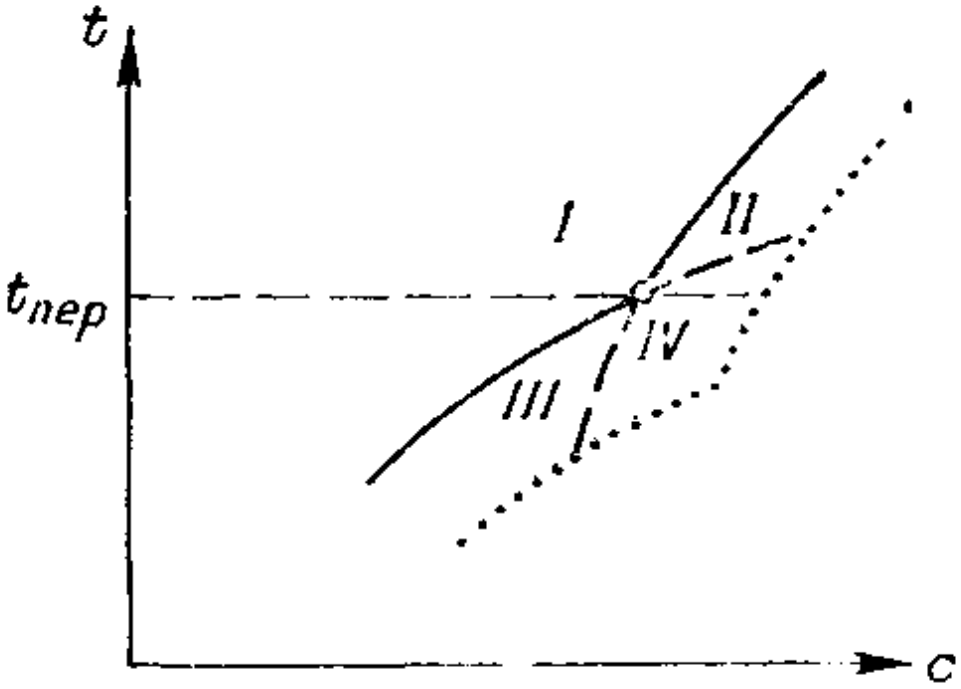


Рис.3. Криві розчинності для речовини, що має дві поліморфні модифікації.

У полі I кристали обох різновидів розчиняються, II - кристали високотемпературної, низькотемпературної модифікації ростуть - розчиняються, III - кристали низькотемпературної, високотемпературної модифікації ростуть - розчиняються, IV - кристали обох різновидів. форми ростуть.

Знання розташування метастабільних гілок кривої розчинності має велике значення для вибору областей концентрації розчину, в яких кристалізація цікавої модифікації не перешкоджає утворенню іншої модифікації.

Для вибору розчинника із прийнятною розчинністю кристалізованої речовини часто використовують добавки третього компонента (кислоти, органічні розчинники). Ці добавки можуть призводити як до збільшення розчинності (висалівання), так і до зниження розчинності (висальвання). Більш того, у міру збільшення концентрації забруднювача зниження розчинності може, наприклад, замінити його збільшенням. Тут немає загальних закономірностей. Рухаюча сила процесу кристалізації.

Як згадувалося, кристалізація відбувається лише з перенасичених розчинів, містять надлишок розчиненої речовини проти рівновагою. В цьому випадку як ймовірність зародження кристалів, так і швидкість їх росту залежать від того, наскільки далеко ми зайшли в область пересичених розчинів. Ступінь відхилення від рівноваги визначає рушійну силу кристалізації.

Як рушійну силу вони зазвичай використовують або абсолютне пересичення (різниця між концентрацією пересиченого розчину m і концентрацією насиченого розчину m_0, а саме $m - m_o$), або відносне пересичення.

Однак це не може бути рушійною силою, коли пропорції між концентраціями реагуючих компонентів відрізняються від їх стехіометричних співвідношень в з'єднанні, що кристалізується (освіта солі з іонів, утворення кристалогідрату).

1.2 Класифікація різновидів переносу маси при кристалізації з розчинів

1. Молекулярно-дифузійний режим (кристалізація у стаціонарному розчині). Він виконується у в'язких середовищах, а також за дуже низьких пересичень.

Цього слід було очікувати при вирощуванні в тонких рідких плівках та капілярах. Такий режим, мабуть, часто виникає при вирощуванні кристалів методом зустрічної дифузії.

При молекулярній дифузії кількість переносимої речовини визначається рівнянням

$$\upsilon = - Ddc/dx$$

де υ - Питома швидкість дифузії (кількість речовини, що переноситься в одиницю часу через одиницю площі); D – коефіцієнт дифузії; dc/dx- градієнт концентрації (збільшення концентрації dc відноситься до збільшення відстані dx у напрямку зміни концентрації).

При молекулярної дифузії швидкість перенесення речовини в кристал нижче, ніж швидкість перенесення інших режимах. У міру зростання кристала прикордонний шар збільшується, а концентраційний градієнт зменшується. Зі сказаного ясно, що швидкість зростання в цьому режимі мала і з часом зменшується в міру збільшення розміру кристала. Ефект дифузії зростання найбільш виражений.

2. Режим природної (вільної) конвекції. Під час зростання кристала щільність розчину біля кристала зазвичай зменшується через зменшення концентрації розчину і, почасти, виділення тепла. В результаті випливають менш щільні частини розчину і виникає природний конвекційний потік. При розчиненні густина розчину біля кристала збільшується, потік спрямований вниз.

У режимі вільної конвекції конвективне перенесення речовини пов'язане з молекулярною дифузією, тому можна досягти набагато більш високих темпів зростання. Якщо існує сильне обмеження дифузії в режимі вільної конвекції, швидкість зростання зменшуватиметься з часом, хоча і не так швидко, як у режимі молекулярної дифузії. (Аналогічне зауваження слід зробити для описаного нижче).

Поблизу вільно зростаючого кристала дифузійний прикордонний шар при природній конвекції має товщину до десятих часток міліметра і більше; це залежить від різниці між щільністю розчину далеко від кристала і поблизу нього (тобто від швидкості росту), в'язкості розчину, розміру кристала та коефіцієнта дифузії. У цьому режимі прикордонний гідродинамічний шар формується поблизу кристала за рахунок конвекції разом з дифузійним прикордонним шаром. У цьому шарі витрата розчину збільшується від нуля на поверхні кристала до максимуму на деякій відстані від нього, а потім знову падає до нуля. Товщина гідродинамічного прикордонного шару дещо більша за товщину дифузійного шару. Часи утворення дифузійного та гідродинамічного прикордонних шарів близькі і не перевищують кількох десятків секунд.

У цьому режимі прикордонний гідродинамічний шар формується поблизу кристала за рахунок конвекції разом з дифузійним прикордонним шаром. У цьому шарі витрата розчину збільшується від нуля на поверхні кристала до максимуму на деякій відстані від нього, а потім знову падає до нуля. Товщина гідродинамічного прикордонного шару дещо більша за товщину дифузійного шару. Часи утворення дифузійного та гідродинамічного прикордонних шарів близькі і не перевищують кількох десятків секунд.

3. Режим примусової конвекції (динамічний режим). Він створюється за рахунок відносного руху розчину та кристала. У цьому режимі швидкість розчину гідродинамічному шарі збільшується від нуля на поверхні кристала до максимального значення на межі шару [5].

Швидкість руху розчину контролюється, що призводить до значного збільшення порівняно зі швидкістю руху в режимі вільної конвекції. Таким чином, можна збільшити швидкість зростання країв, але не нескінченно. Навіть при швидкостях 5-20 см/с (залежно від конкретної речовини) швидкість росту монокристалів досягає граничного значення, яке відрізняється для різних температур і пересичень, тобто зростання кристала з діапазону змішаної кінетики становить занадто кінетично обмежений.

Слід зазначити, що коли великий кристал обертається відносно невеликому об'ємі розчину, рідина втягується круговими рухами. У цьому випадку збільшення частоти обертання кристала, починаючи з певного значення, не призводить до збільшення швидкості зростання, хоча кінетично обмежена область процесу не досягається [3].

Другою причиною припинення збільшення швидкості зростання (а отже, і її зменшення) є виділення джоулева тепла, що збільшується, під час тертя, що супроводжує обертання. Зниження швидкості наростання до 250-600 об/хв залежно від типу речовини спостерігали К. Н. Шабалін та Г. В. Інюшкін.

Товщина дифузійного прикордонного шару та швидкість дифузії змінюються вздовж грані та залежать від витрати розчину, його в'язкості, коефіцієнта дифузії, розміру грані та швидкості міжфазного процесу.

Ефект Марангоні – це явище перенесення речовини по межі поділу між двома середовищами, яке відбувається через наявність градієнта поверхневого натягу. Такий тип конвекції називається капілярною або конвекцією Марангоні [2].

1.3 Конвективний теплообмін

Конвекційна теплопередача - це незворотний процес теплопередачі в рухомих середовищах з неоднорідним температурним полем, обумовлений сумісною дією конвекції та руху молекул.

Найбільш важливий для практики випадок - між рухомим середовищем та поверхнею її кордону з іншим середовищем (твердим, рідким або газоподібним) - називається конвективною теплопередачею.

Через липкості навколишнього середовища вона «прилипає» до інтерфейсу; в результаті місцева швидкість середовища щодо цієї поверхні дорівнює нулю. Отже, щільність конвективного теплового потоку, що наближається до кордону (або покидає її), можна описати за допомогою закону теплопровідності (закону Фур'є):

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

де λ – молекулярний коефіцієнт теплопровідності, Т – температура середовища. Якщо λ характеризує фізичні властивості середовища, то градієнт температури утворюється під впливом конвективного руху середовища. Чим сильніша конвекція, тим більший температурний градієнт. Визначення градієнта температури біля стіни є предметом теоретичних досліджень. або поекспериментуйте. Тести. Залежно від типу конвекції розрізняють примусову, вільну та капілярну конвекцію. Також можуть бути змішані види теплообміну конвективного [28].

Теоретичний опис процесу конвективного теплообміну ґрунтується на рівнянні збереження енергії в середовищі.

$$\rho c_p \frac{DT}{D\tau} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \mu\Phi + \frac{Dp}{D\tau} + Q$$

де ρ - щільність середовища, р-тиск, c_p- питома теплоємність при постійному тиску, μ - коефіцієнт динамічної в'язкості, Ф - диссипативна функція, що враховує нагрівання середовища через внутрішній тертя, Q - внутрішній тепловиділення в одиниці обсягу середовища, $D/D\tau$ - повна, або субстанційна, похідна за часом т, що є сумою локальної та конвективної складових: (x, y, z – просторові координати, (x, y, z – просторові координати, а v,w – компоненти вектора швидкості по осях цих координат).

$$\frac{D}{D\tau} = \frac{\partial}{\partial\tau} + u\frac{\partial}{\partial x} + v\frac{\partial}{\partial y} + w\frac{\partial}{\partial z}$$

Для вирішення рівняння необхідно знати граничні умови на межі розділу та в навколишньому просторі, а також у разі залежності процесу від часу – початкова умова. Для визначення складових швидкості середовища, включених до ур-ції, рівняння збереження числа руху в проекції в разл. осі координат.

Конвективний теплообмін може ускладнюватися течією у середовищі чи кордоні різних фізико-хімічних перетворень (кипіння, плавлення, конденсації, дисоціації, іонізації тощо. буд.).

У таких випадках для теоретиків. додатково використано описи конвективного теплообміну. рівняння, що відбивають кінетику окремих фізико-хімічних процесів чи термодинамічних умов. баланс, наприклад закони дії мас під час розкладання креакції [29]. Якщо в цьому випадку окремі фізико-хімічні перетворення відбуваються на межі розділу і є загальний масовий потік через цю поверхню, замість рівняння для опису щільності теплового потоку для кордону розділу використовується більш загальне рівняння:

$$q = -\lambda\,\mathrm{grad}\;T + \rho v H + \sum_i \rho c_i v_i H_i,$$

де v - швидкість середовища у напрямку, нормальному до поверхні, R - ентальпія середовища при температурі поверхні, c_i - відносна масова концентрація окремих хімічних компонентів, v_i - їх швидкості дифузії у напрямку, нормальному до поверхні, H_i - їх ентальпії при температурі межі

розділу, розраховані з урахуванням енергії утворення цих компонентів за стандартних умов [25].

Рух рідини буває природним та примусовим. Природна (вільна) конвекція виникає через різницю щільностей нагрітих і холодних рідких частинок. Гаряча рідина (менша щільність) піднімається, а холодна опускається. Інтенсивність природної конвекції залежить від різниці температур між гарячою та холодною рідиною, теплових умов процесу, обсягу простору та виду рідини [23].

Примусовий рух (стимул) виникає через різницю тиску, що створюється насосом, вентилятором, компресором або іншим рушійним стимулом. Загалом форсовані та природні рухи можуть розвиватися разом. У цьому випадку ефект природного руху буде тим більшим, чим більша різниця температур і менше швидкість примусового руху:

Конвективний тепловий потік, що наближається до межі розділу, зручно подати у вигляді закону Ньютона:

$$q = \alpha (T_c - T_w),$$

де α – коефіцієнт. конвективний теплообмін, T^w – температура межі розділу, T_c – характерна температура середовища. Як Т при нескінченному рівномірному обтіканні тіла приймається температура середня (при високих швидкостях середовища – температура гальмування, або так звана «рівноважна» температура при перебігу в трубах або процесах конвективного теплообміну. У закритих судинах – середня масова температура середовища [22].

Кількість тепла, що передається, пропорційно площі стінки і різниці температур між стінкою і рідиною. Інтенсивність конвективного теплообміну характеризується коефіцієнтом тепловіддачі.

Коефіцієнт теплопередачі за формулою Ньютона можна визначити як кількість тепла, що передається в одиницю часу через одиницю площі поверхні теплопередачі при температурі між стінкою і рідиною в один градус:

$$\alpha = \frac{Q}{F\left(t_c - t_ж\right)}, \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{град). (13.2)}$$

Рівняння диференціальної теплопередачі включають рівняння теплопередачі, рівняння руху, рівняння нерозривності, рівняння теплопередачі та рівняння єдиності (граничні умови) [6]. Граничні умови, у свою чергу, складаються з геометричних умов, що характеризують форму та розмір системи, в якій відбувається процес; фізичні умови, що характеризують фізичні властивості середовища проживання та тіла, граничні умови, що характеризують властивості процесу межі тверде тіло-рідина, часові умови, реєструють зміна процесу теплопередачі з часом [9].

Якщо ми розглянемо рівняння Фур'є, що описують процес перенесення тепла всередині тіла:

$$dQ = -\lambda \frac{dt}{dn} \cdot dF,$$

де dF - площа твердого тіла, що омивається рідиною, і ми порівнюємо його з рівнянням Ньютона, що описує кількість тепла, що переходить від твердої стінки до рідини.

До цих пір аналітичні рішення системи диференціальних рівнянь конвективного теплообміну були отримані лише для деяких більш простих завдань, а потім із введенням багатьох спрощених припущень. Тому процеси теплообміну досліджуються експериментально [8].

Але неможливо проводити експерименти в колосальному розмаїтті умов, і теорія подібності та теплове моделювання приходять на допомогу дослідникам, дозволяючи їм поширити результати експерименту на інші сфери подібних явищ у термічному відношенні [24].

1.4 Актуальні прикладні задачі, пов’язані з виникненням конвекції при рості кристалів із розчинів

Кристалізація білків відіграє важливу роль у структурній біології, очищенні білків, доставці ліків і т. д. Кристали вищої якості необхідні рентгеноструктурних досліджень білкових молекул, що важливо для розуміння функції білків. На процес кристалізації впливають багато чинників.

Конвекція рідини в розчині, в якому зростання кристалів суттєво впливає на швидкість росту кристалів та якість кристалів. Отже вивчення гідродинаміки під час кристалізації білка було важливим предметом досліджень для багатьох дослідників. Випаровування за рахунок природної конвекції та конвекція за рахунок плавучості через зменшення концентрації білка, що оточує кристал, - це два рідинні механізми, які спостерігаються в процесі росту кристала [27].

Численні дослідження Савіно та Монті, Лін та ін. показують, що конвекція через плавучість є переважним шляхом перенесення розчинених речовин у процесі росту кристалів білка. Експериментально конвекція рідини усередині краплі під час сидячої краплі повідомила про кристалізацію білка [11].

Вищий конвективний потік під час зростання кристалів білка негативно впливає якість кристалів. Вища конвекція рідини збільшує швидкість зростання кристалів за рахунок її збільшення.

однак, коли розчинена речовина вводиться на межу розділу, вища конвекція призводить до вбудовування домішок на поверхню кристала. Сила швидкості потоку впливає розмір кристала. та кількість кристалів Parambil et al. Менша конвекція рідини призводить до кращої якості кристалів та меншого забруднення. Кристали, вирощені в умовах мікрогравітації, дають кристали кращої якості через зменшення конвективного потоку [12].

У космосі проводиться безліч експериментів щодо вирощування кристалів протеїну в умовах зниженої гравітації. Було докладено багато зусиль для управління потоком, зокрема для придушення конвективного потоку, щоб отримати кристал кращої якості. Різні зовнішні сили застосовувалися керувати конвекцією рідини.

Спостерігали, що перемішування розчину, викликане прикладеним електричним полем, збільшує зародження кристалів білка. Багато дослідників використовували магнітне поле для управління гравітацією, що зрештою знижує конвекцію, викликану плавучістю під час кристалізації білка.

Конвекцію рідини можна послабити, перервати і навіть повернути назад, приклавши магнітне поле. Накамура та інші досліджували зростання кристала білка у сильному градієнті магнітного поля та отримання кристала покращеної якості [13].

Адаві та інші. та Poodt et al. запропонував метод отримання кристала високої якості, вирощеного в безконвекційному середовищі. Вони виростили кристал на стелі ростової комірки з періодичною кристалізацією, що створює обмежені дифузійні умови для зростання кристалів.

У тому методах гравітація пригнічує конвекцію, створюючи природну конвекцію з допомогою плавучості. Тому зменшення потоку під час кристалізації білка завжди залишалося важливим аспектом для багатьох дослідників [9].

Дослідження проводилося для пародифузійного методу кристалізації білка, коли кристали вирощуються всередині краплі, що випаровується, що знаходиться на поверхні скла. У методі дифузії пара випаровування з краплі призводить до перенасичення білка, що призводить до кристалізації. Детальний вимір швидкості потоку проводився всередині краплі, щоб зрозуміти зміну динаміки потоку в різних умовах змісту. Було досліджено вимірювання швидкості рідини у процесі зростання кристала використовуючи техніку мікро-PIV, щоб зрозуміти деталі гідродинаміки процесу.

Розділ 2. Конвективний ефект при русі рідких включень в кристалах

2.1. Релєєвська конвекція у горизонтальному шарі в’язкої нестисливої рідини, що підігрівається знизу, з твердими границями

Конвективні течії виникають у рідинах та газах у полі сили тяжіння за наявності просторової неоднорідності щільності, створеної неоднорідністю

температури або з будь-якої іншої причини. Зі збільшенням перепаду температур інтенсивність конвективного потоку збільшується і він стає нестійким; гідродинамічна криза супроводжується кризою теплообміну Вторинний потік, що утворюється при втраті стійкості, у свою чергу також може стати нестабільним; низка криз стабільності зрештою призводить до турбулентності [7].

Маючи більш багатий спектр характерних збурень порівняно з ізотермічними потоками, конвективні течії виявляють безліч механізмів нестійкості. Наявність різних за своєю фізичною природою механізмів розвитку збурень робить конвективні струми чутливими до впливу різноманітних зовнішніх та внутрішніх чинників [14].

Проблема стійкості конвективних течій була поставлена в 1950-х роках і інтенсивно розроблялася останні два десятиліття. Вивчено вплив на стійкість різних ускладнюючих факторів, включаючи зовнішні дії та всілякі властивості, зумовлені внутрішніми властивостями рідин, вивчено стійкість нових конвективних течій.

Рівняння теплової конвекції. При дослідженні конвективних течій та їх стійкості виходитимемо з рівнянь теплової конвекції у наближенні Бусінеска. Виведення цих рівнянь із загальних рівнянь гідродинаміки, а також аналіз наближень Бусінеска міститься у серії робіт [1].

Суть цього наближення полягає у припущенні, що у певному сенсі ми розглядаємо «слабку» конвекцію. Неоднорідності щільності, спричинені неоднорідностями тиску, вважаються невеликими, і їх можна знехтувати. Що ж до неоднорідностей щільності, викликаних неоднорідностями температури (тепловим розширенням), то, очевидно, повністю ігнорувати їх не можна, оскільки ці неоднорідності призводять до конвекції [4].

Однак вони вважаються невеликими порівняно із середньою густиною річок. Рівняння стану записується найпростішим чином:

$$\rho = \bar{\rho}(1 - \beta T),$$

де β - об'ємний коефіцієнт теплового розширення, а T - температура, що відраховується від певного середнього значення. Умова «слабкості» конвекції означає, що мало відхиляється від p, тобто.

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla)\,\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \nu\Delta\mathbf{v} + g\beta T\underline{\gamma},$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla T = \chi\Delta T,$$

$$\operatorname{div}\mathbf{v} = 0.$$

Тут v – швидкість рідини; p - конвективна добавка до гідростатичного тиску, що відповідає середній температурі та щільності; ρ - середня щільність (для стислості межу над ρ опустили); g – прискорення вільного падіння; ν і χ - коефіцієнти кінематичної в'язкості та температуропровідності, що приймаються постійними; γ – одиничний вектор, спрямований вертикально вгору. Облік неоднорідності щільності лише у рівнянні руху означає деяку неспроможність наближення Буссинеска [10].

Проте порівняння численних результатів розв'язання рівнянь А.2) -А.4) як із великим експериментальним матеріалом, і з рішеннями конвективних завдань з урахуванням повніших рівнянь показує, що рівняння Буссинеска досить добре відбивають найважливіші їх.

теплова конвекція принаймні в лабораторних умовах. При описі конвективних течій у газах очікується щодо значних відхилень від наближень Буссінеска зважаючи на їх значну стисливість і велике значення коефіцієнта теплового розширення.

Обговоримо спочатку результати розрахунків у галузі малих і помірних чисел Прандтля, коли, згідно з лінійною теорією, нестійкість основної течії викликається монотонно наростаючими обуреннями гідродинамічного типу. Через війну розвитку цих збурень встановлюється вторинний стаціонарний режим як системи періодичних по z вихорів [18].

Граничний стаціонарний режим визначається параметрами Gr, Pri/. Розглянемо випадок фіксованих значень Pr = 1, / = 2 (довжина хвилі періодичного рішення вдвічі більша за товщину шару). У цьому випадку безрозмірне хвильове число k = r/2. За результатами лінійної теорії це хвильове число відповідає критичному числу Gras-gofavg = 512.

Розрахунки, проведені на рівномірній прямокутній сітці 14 X 26, показали, що при Gr < 512 у повній відповідності до лінійною теорією стійкості, будь-яке початкове обурення призводить до плоскопаралельного перебігу в процесі встановлення [17].

При значеннях Gr, що перевищують критичне значення, в результаті перехідного процесу встановлюється стаціонарний перебіг іншої структури - з утворенням одного вихору по довжині хвилі (рис. надкритичний. Форма вторинного потоку узгоджується з результатами лінійної теорії. та експериментальними даними.

Виникнення вторинного режиму призводить до значної зміни профілів поздовжньої швидкості і температури. При аналізованому досить високому надкритичному тиску інтенсивність поздовжнього потоку зменшується: в області, що займається вихором, створюється зона зниженого поперечного градієнта температури.

Виникнення нестійкості в паралельному плоскому потоці. величина поперечного теплового потоку через шар рідини в перерізі, висота якого дорівнює довжині хвилі (на одиницю довжини осі у) [19].

Початкова нестійкість плоскопаралельного перебігу супроводжується кризою тепловіддачі. Величина поперечного теплового потоку через шар рідини в поперечному перерізі, висота якого дорівнює довжині хвилі (на одиницю довжини осі у), визначається за формулою:

$$Q_{\perp} = \kappa \int_0^L \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_w dz.$$

де k – теплопровідність рідини, (dT/dx) w – розмірний градієнт температури на стінці, а L = 21 h – розмірна довжина хвилі.

У разі плоскопаралельного потоку температура змінюється лінійно з поперечною координатою, а поперечний тепловий потік визначається лише молекулярною теплопровідністю: Qo = 2k0/. Представляємо безрозмірну термальну ванну

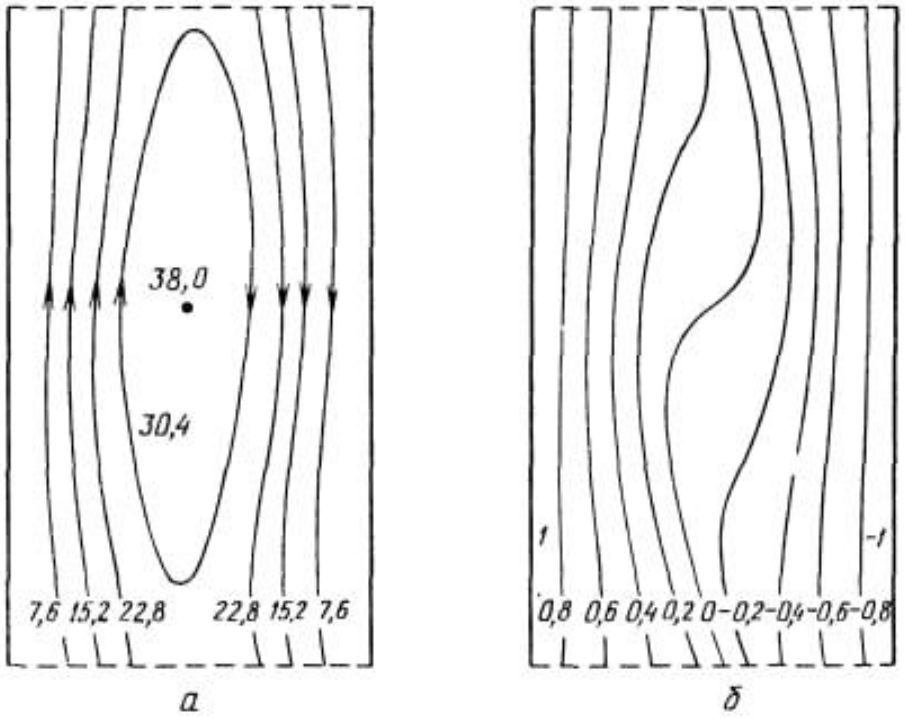


Рис.4. Лінії струму (а) та ізотерми (б) вторинної стаціонарної течії (Pr = 1, = 2. Gr = 1250; значення функції потоку помножені на 10^3, розмір вертикального осередку дещо стиснутий.)

Потік – це число Нуссельта Nu наступним чином: Nu = Q±/Qo. У режимі плоскопаралельного перебігу Nu = 1; різниця між nu і одиниця може бути мірою інтенсивності поперечної конвективної тепловіддачі, пов'язане з виникненням бічної складової швидкості у зоні вторинної течії. На рис. 13 показано залежність числа Нуссельта від числа Грасгофа, побудована за результатами розрахунку (вертикальна ділянка нейтральної кривої). Екстраполюючи залежність Nu (Gr) до значення Nu = 1, можна визначити критичне число Gr = 550 ± 12, що трохи вище за значення, визначене лінійною теорією [16].

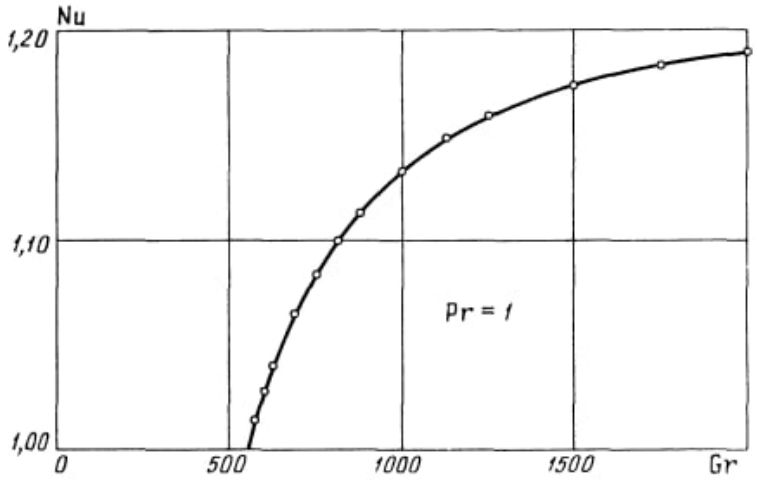
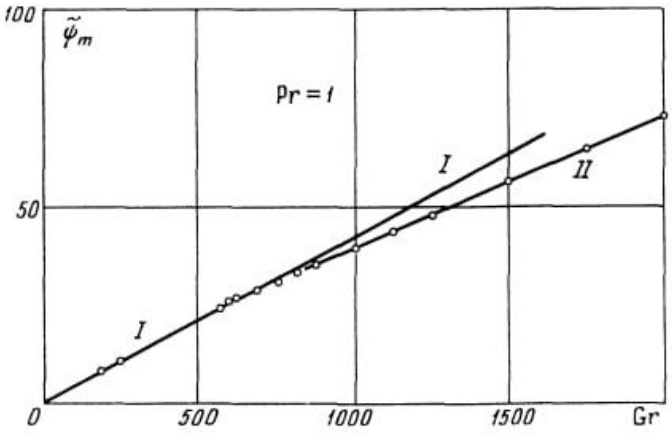


Рис. 5. Безрозмірний поперечний тепловий потік

адкритичної області (Pr =1, l = 2)



Мал. 6. Максимальне значення функції струму в залежності від числа Грасгофа (Pr = 1, l = 2)

Відмінність пов'язана з недостатньо малим кроком просторової сітки. Поблизу критичної точки число Нуссельта лінійно залежить від числа Грасгофа, що узгоджується з результатами теорії розгалуження. Таким чином, при вказаних значеннях параметрів вторинна мода порушується м'яко [29].

Цікавою особливістю потоку є максимальне значення функції ft потоку, отримане в центрі вихору. Ця величина визначає витрату рідини через переріз одного з протитечій на рівні центру вихору. У паралельному плоскому потоці ft = 1/24. В цьому режимі розмірна витрата по поперечному перерізу одного з протитечій пропорційна різниці температур 0, тобто числу Грасгофа. На рис. 14 показано залежність значення φt = Gr ft від Gr (звісно, ^ ft - максимальне значення функції струму в одиницях v). Пряма / відповідає паралельному потоку, лінія // - Другорядний режим потоку, точки - результату розрахунку.

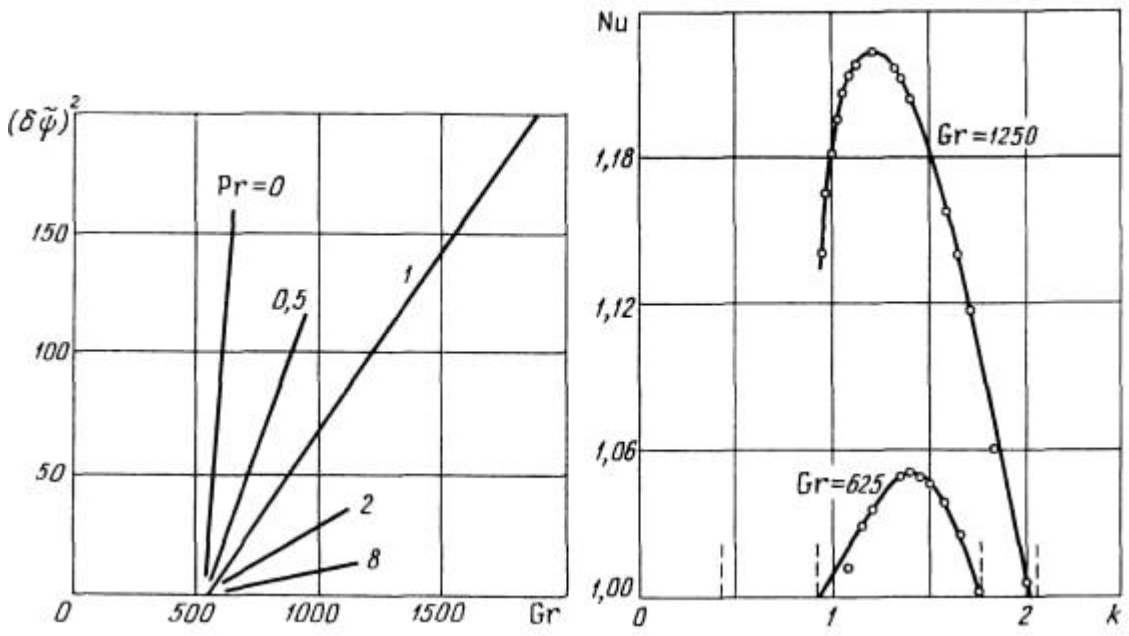
Обговорювані результати відносяться до фіксованого значення хвильового числа k = n/2. Змінюючи вертикальний розмір області 2/, можна вивчати вторинні потоки з різними довжинами хвиль; наприклад, показана залежність безрозмірного теплового потоку від хвильового числа для двох фіксованих чисел Грасгофа у надкритичній ділянці (штрихові горизонтальні ділянки) [26].

З лінійної теорії випливає, що з Gr> Grm область нестійкості займає деякий інтервал хвильових чисел, близький до kt. Чисельне моделювання поведінки кінцевих збурень показує, що поза сферою нестійкості виникає лише плоскопаралельний перебіг.

У сфері нестійкості встановлюються вторинні стаціонарні течії. Число Нуссельта досягає піку за певного значення хвильового числа в інтервалі нестійкості. Зі збільшенням Gr цей максимум зміщується у бік менших k, т. е. убік довгих хвиль. Неможливо побудувати всю довгохвильову гілку функції Nu (fc) за Gr = 1250.

При t<1 в результаті перехідного процесу формується потік, що містить два вихори на довжині хвилі (хоча початкове обурення задано як один вихор у центрі області). Чисельний експеримент такий

Таким чином, це свідчить про нестійкість довгохвильової вторинної течії при великих Gr. Проте питання стійкості вторинних течій вимагає особливого розгляду.

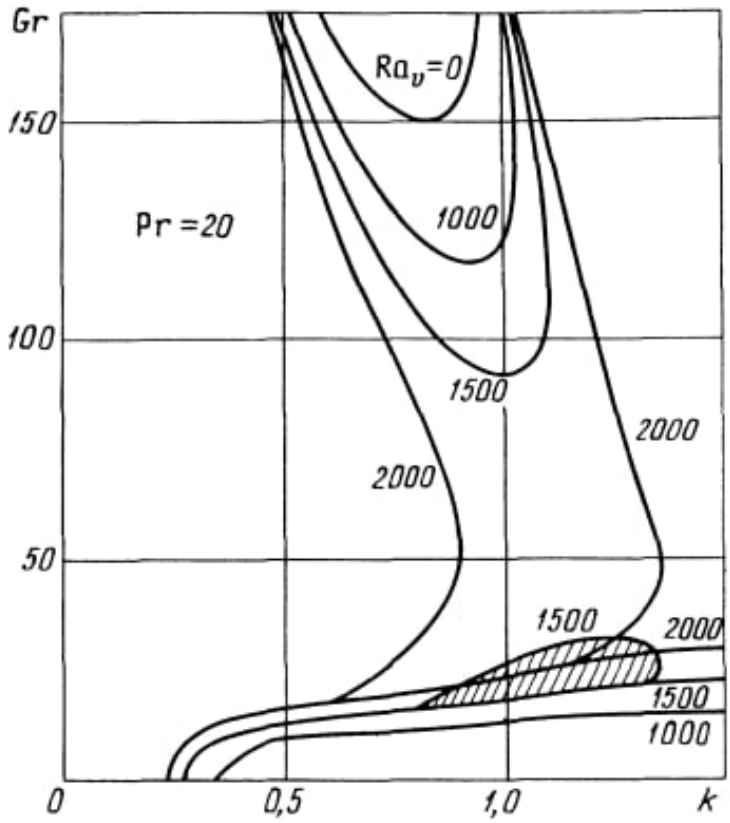


Мал.7. Безрозмірний поперечний тепловий потік залежно від хвильового числа (Рг = 1). Штрихи на осі до відзначають межі областей нестійкості відповідно до лінійної теорії

Взаємодія різних механізмів нестійкості виразно проявляється у структурі нейтральних кривих. Цікавою є наявність хвильової нестійкості.

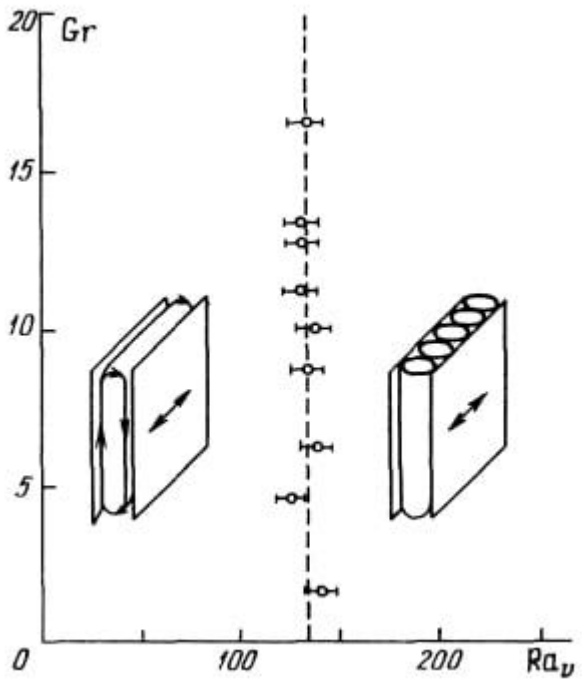
Верхні області відповідають звичайному хвильовому режиму (хвилі підвищення температури), впливом вібрації, що дестабілізується, нижні області - статичному режиму монотонної вібрації. При Rau = 1040 на верхній межі статичної області виникає ще одна зона хвильової нестійкості (на малюнку заштрихована), яка розширюється зі збільшенням радіусу. Злиття верхньої та нижньої хвильових зон відбувається при Rav = 1740. Тепер перейдемо до обговорення горизонтальних коливань у площині шару (nx = nz = 0, ny – 1). Загальну картину стійкості течії можна зрозуміти, розглянувши два граничні випадки, а саме: а - плоскі та спіральні обурення. У класі пласких обурень і? ^ = 0, ky - 0, kz = k; компонента wy відмінна від нуля, але через визначення вектора w А) в - wy = 0. З системи А6.10) видно, що завдання визначення амплітуд швидкості, температури і тиску обурення не містять силвібрації [18].

Таким чином, критичне число Грасгофа Gr не залежить від Рея та визначається звичайним завданням стійкості течії у вертикальному шарі без вібрації. Інший граничний випадок – спіральні обурення; kz=0, ku=k. З А6.10), А6.11) виділяється спектральна задача для амплітуд горизонтальних компонент векторів v і w, а також p і 0. вібрації у площині шару.



Мал. 8. Нейтральні криві (Pr = 20)

Стійкості течії за наявності горизонтальної вібрації має вібрацію цийно-статичну природу та відповідний кордон стійкості не залежить від Gr стійкість потоку за наявності горизонтальних коливань має коливально-статичний характер, і відповідна межа стійкості не залежить від товщини шару



Мал. 9. Кордон стійкості щодо вібраційно-статичної моди.

Так, у разі горизонтального коливання в площині шару межа області нестійкості течії на площині (Ra^, Gr) утворена двома прямими лініями: горизонтальна пряма Gr = Gr (Pr) (точка межа стійкості потоку без вібрації) і вертикальна пряма Ray = 133,1 (Межа вібростатичної стійкості рівноваги р невагомості).

Якщо Ray <133,1, то нестійкість перебігу збуджується збільшенням числа Грасгофа при досягненні критичного значення Gr (Pr); у цьому випадку нестійкість пов'язана з плоскими збуреннями, які залежно від Pr мають гідродинамічну або хвильову природу.

Якщо Gr<Gr(Pr), то зі збільшенням Ray до значення 133,1 виникає нестабільність, та за кризу відповідальні спіральні обурення (валки з вертикальними осями). Саме цей тип нестійкості був досліджений експериментально, коли як робоче тіло використовувався етиловий спирт (Pr = 16,1).

Облік просторових збурень показує, що у разі поперечних коливань всім Pr збурення у площині небезпечні. Вище ми говорили про вплив вагань на стійкість конвективної течії

Якщо частота коливань кінцева і напрямок вертикальний, то основний потік у паралельній площині має частину, що коливається, і проблема стійкості призводить до системи амплітуд. рівняння з коефіцієнтами, що періодично змінюються в часі. І тут, на відміну високочастотного порогу, амплітуда і частота виступають як незалежні параметри. Проблема стійкості у цій постановці вирішувалася методом Галеркіна-Канторовича [8].

Отримані кількісні результати відносяться до вузького діапазону параметрів вібрації і показують, що в залежності від амплітуди і частоти можливі як стабілізація, так і дестабілізація основного потоку. Вплив на діапазон параметрів, що тестується, дуже мало (зміна критичного числа Грасгофа не перевищує 1,3%).

2.2. Рух рідких включень в термічно напружених кристалах

Тепер розглянемо рух макроскопічних включень, форму так і сам рух, існування яких у рівновазі між кристалом та середовищем визначається анізотропією питомої поверхневої енергії.

Якщо грань включення є щільною макроскопічною стінкою, кристалізація на ній можлива тільки за рахунок руху включенняв. Коли на лобі немає виходів дислокацій, джерелом розломів мають бути ядра, і найпростіше сформуватися край увігнутого кута СС. Якщо висота макрокроху менша за радіус критичного ядра, останнє не може з'явитися в кінці макрокроху. Отже, макроетап рухається лише у пересиченні.

Фінішна поверхня ступеня не обов'язково має бути щільною. Крім того, якщо висота сходинки порядку десятків міжатомних відстаней або менше, кінцева поверхня може бути розмита флуктуаціями.

У цих випадках на кінці є достатня кількість складок, та стадія зародка не обмежує швидкість процесу. Таким чином, на передньому плані йде харчування кінця субстанцією, що кристалізується, яку ми зараз розглянемо.

Природно припустити, що адсорбовані частинки мігрують не тільки по щільних ділянках, а й по пухких ділянках поверхні, хоча з іншим коефіцієнтом

дифузії. Нехай в умовах рівноваги кінцева поверхня із щільною орієнтацією грані утворює кут (s), де s - виміряна довжина точки О вздовж профілю поверхні.

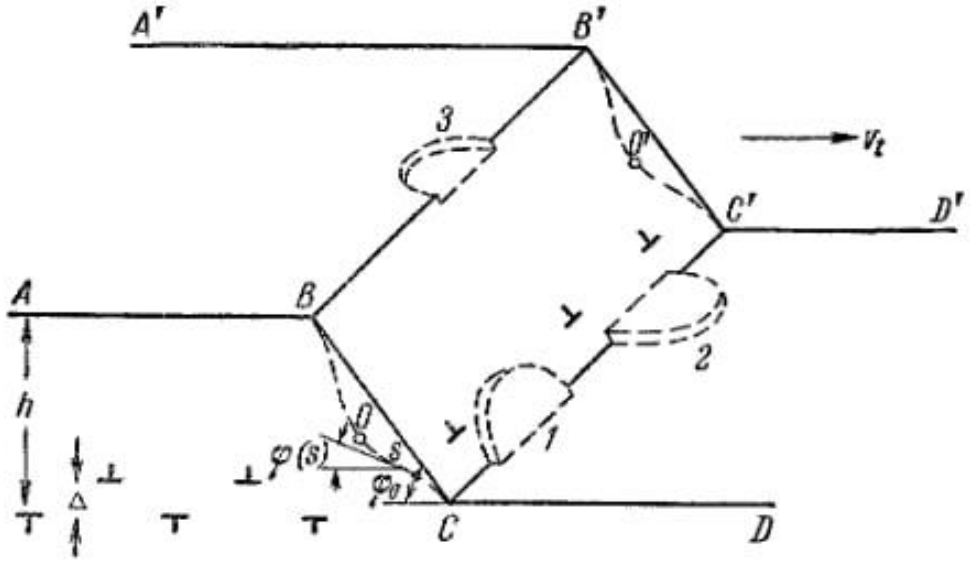


Рис. 10. Макроскопічний ступінь при рівновазі (суцільна лінія): спотворення її торця BB'C'C при зростанні (штрихова лінія).

Торцева поверхня сходинки не обов'язково має бути щільною. Крім того, якщо висота сходинки становить близько десятків міжатомних відстаней або менше, то торцева поверхня може бентежити коливання.

У цих випадках на кінці є достатня кількість складок, та стадія зародку не обмежує швидкість процесу. Можна припустити, що адсорбовані частинки мігрують не тільки по щільних ділянках, а й по пухких ділянках поверхні, хоча інший коефіцієнт дифузії.

Розділ ІІІ. Дослідження впливу природньої конвекції на кінетику руху рідких включень в термічно напружених кристалах

3.1 Установка для дослідження термічно індукованого руху рідких включень в оптично прозорих кристалах

Установка призначена для стабілізації та підтримки постійної різниці температури протягом певного відрізка часу. Основними елементами пристрою стабілізації є:



Рис. 11. Блок фіксації кристала з подачею різниці температур

1) Механічний пристрій який служить для фіксації кристала між нагріваючим та охолоджуючим елементом. Як матеріал з кращим коефіцієнтом теплопровідності була взята мідь. Фіксація самого кристала відбувається за рахунок половини пристрою, що рухається, і притискного гвинта, що дозволяє фіксувати кристали від 0.5см до 1.4 см розміром включно.

2) Система стабілізації температури виконана на основі АЦП з подальшою обробкою даних у мікрокроконтролері сімейства Atmel, а саме Atmel328p.

Показання температури на нагрівальному та охолодному елементі фіксувалися за допомогою термопари типу К (хромель-алюмель). В якості

нагрівального елемента виступив модуль PTC. У порівнянні з традиційними нагрівачами, вибраний керамічний нагрівач PTC 1500 Вт має функцію автоматичного регулювання температури, тому немає необхідності турбуватися про його вигоряння. Корпус нагрівача призначений для нагрівання до кількох рівнів нижче 200 градусів за Цельсієм. У будь-якому випадку корпус не червоніє та має захисний шар ізоляції.

Для охолодження було обрано модуль Пельтьє. Елемент Пельтьє є термоелектричний перетворювач, виконаний у вигляді пластини з двома висновками живлення.

Якщо до цих висновків додати постійну напругу, то одна зі сторін елемента почне охолоджуватися, тоді як температура протилежної сторони зростатиме. Таким чином ми отримаємо пластину з гарячою та холодною стороною по обидва кінці елемента.

3) Для спостереження руху включень застосовувався оптичний мікроскоп та камера SIGETA з можливістю виведення даних на монітор комп'ютера.

Для обробки інформації отриманої за допомогою термопар і подальшої стабілізації температури, був виготовлений стенд для фіксації температури, виготовлений стенд, який включає в себе:

• Платформа Arduino UNO 328p.

• АЦП HX 711 24bit

• Модуль реле 2 канали.

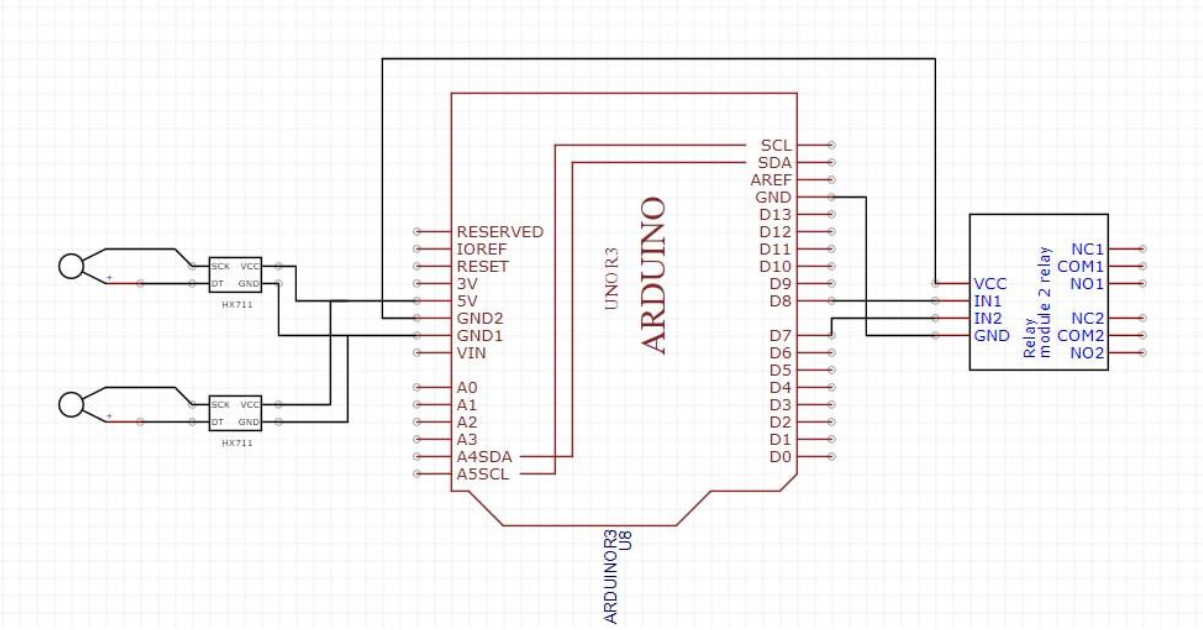


Рис.12.Принципова схема пристрою

Пристрій працює наступним чином: при досягненні необхідного значення температури спрацьовує реле розмикає ланцюг, а при падінні ланцюг - замикається внаслідок чого коливання температури складають 1-1.5 °С.

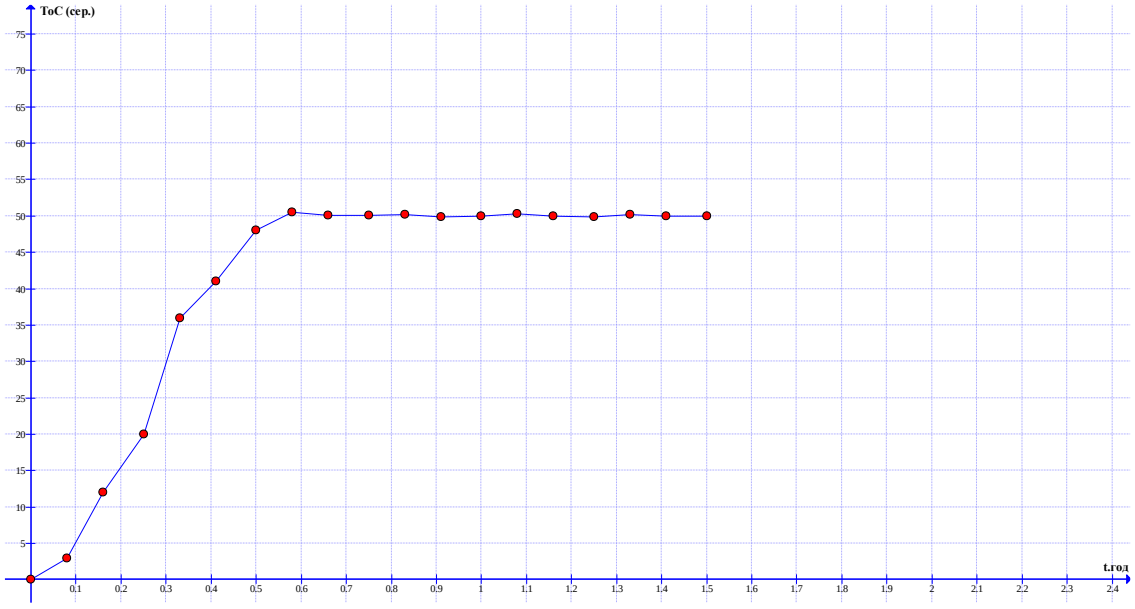


Рис.13. Графік зміни тепмператри протягом перших 1.5 години експерименту

З графіка видно, що система вийшла на робочий режим через півгодини з моменту запуску пристрою. Коливання різниці температури не перевищували 1 °С, що за умовою експерименту більш ніж достатньо. Температура холодної становила 20 - 21.4 °С, температура гарячої - 80 °С.

3.2. Експериментальні дослідження руху включень індукованого неоднорідним розподілом температури

Протягом експерименту було проведено спостереження за рухом включень у полі температурного градієнта та перетворенням їх форми. За отриманими даними вимірювання зміщення лобної поверхні включення з часом побудовано графіки залежності швидкості включень від часу.

Важливо відзначити, що розміри досліджуваних включень у вибраному ансамблі значно змінилися протягом експерименту. Як і очікувалось, розмір включень в напрямку градієнта температури зменшується, а розмір в перпендикулярному напрямку – збільшувався. Це вказує на той факт, що на бокових поверхнях включень відбуваються процеси розчинення кристала.

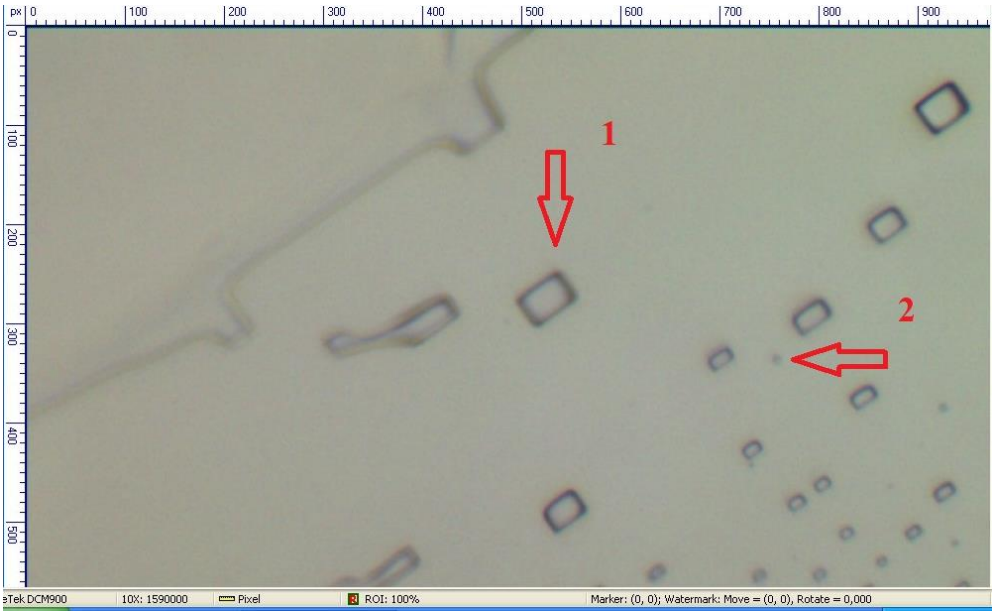


Рис.14. Початкове положення включень

(1 – одне з найбільших включень у ансамблі, що досліджувався, 2 – нерухоме включення, що використовувалося у якості реперної точки, відносно якої визначалося зміщення включень).

Розмір кристалу NaCl в напрямку градієнту температури становив 1 см, різниця температур на цій ділянці - 60 °С, отже величина градієнту температури склала $6 \cdot 10^3$ К/м. Визначення збільшення мікроскопу дозволило встановити, що відстань до реперної точки – 167 мкм, а розмір найбільшого включення – 48.1 мкм. Слід зауважити, що установка для підтримки різниці температцр вийшла на режим через 25 хвилин після включення, тому початок відліку часу для визначення швидкості включень було вибрано саме з цього моменту.

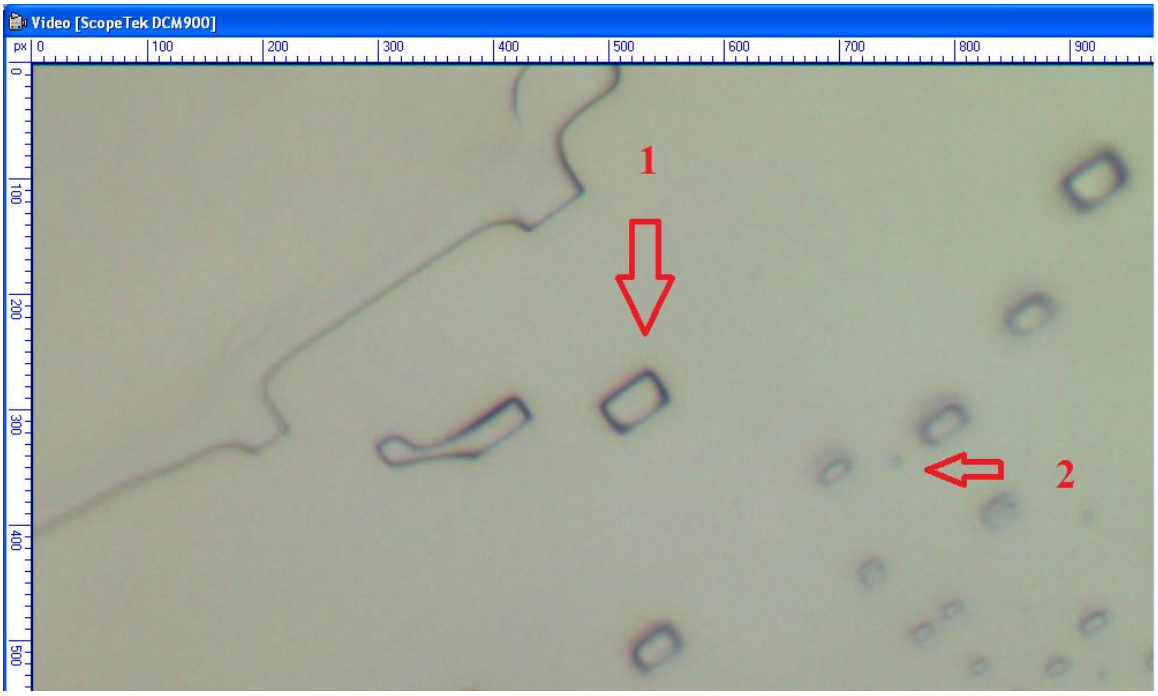


Рис.15. Зміна положення та розмірів включення через 1.5 години після початку експерименту.

Відстань до реперної точки становила 156.2 мкм, поперечний розмір включення – 52.1 мкм.

Рис.16. Зміна положення та розмірів включення через 3 години після початку експерименту

Відстань до репера – 125.28 мкм, розмір включення – 63.0 мкм. На даній ділянці можна спостерігати значну зміну форми включення, а також початок втрати стійкості форми найбільшого включення.

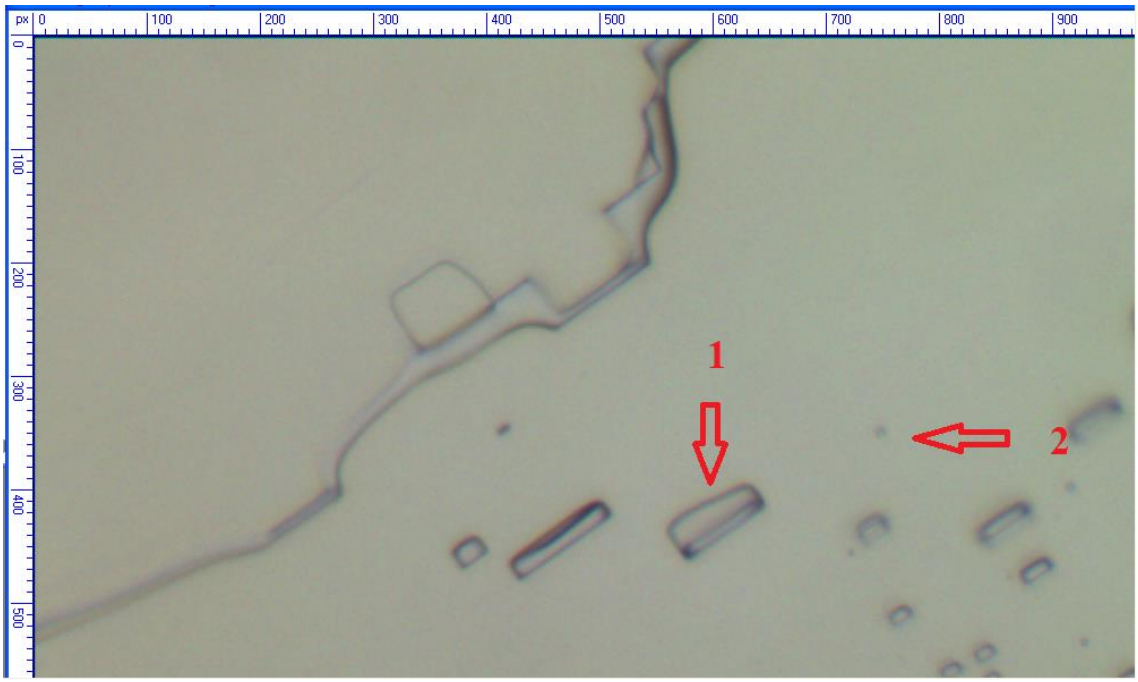
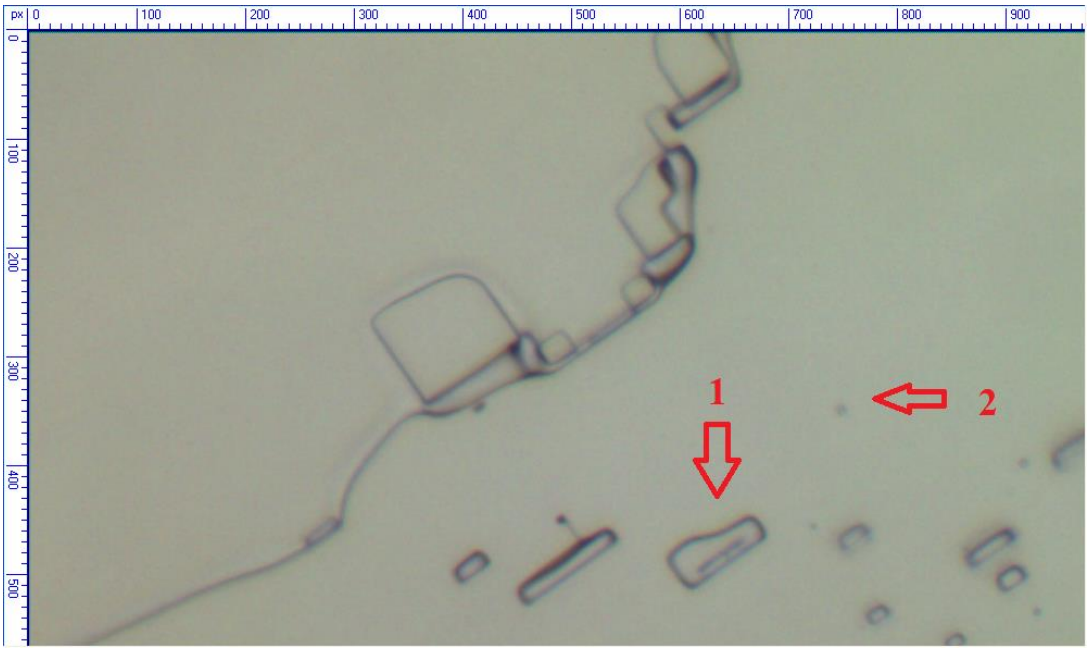


Рис.17. Зміна положення та розмірів включення через три години після початку експерименту.

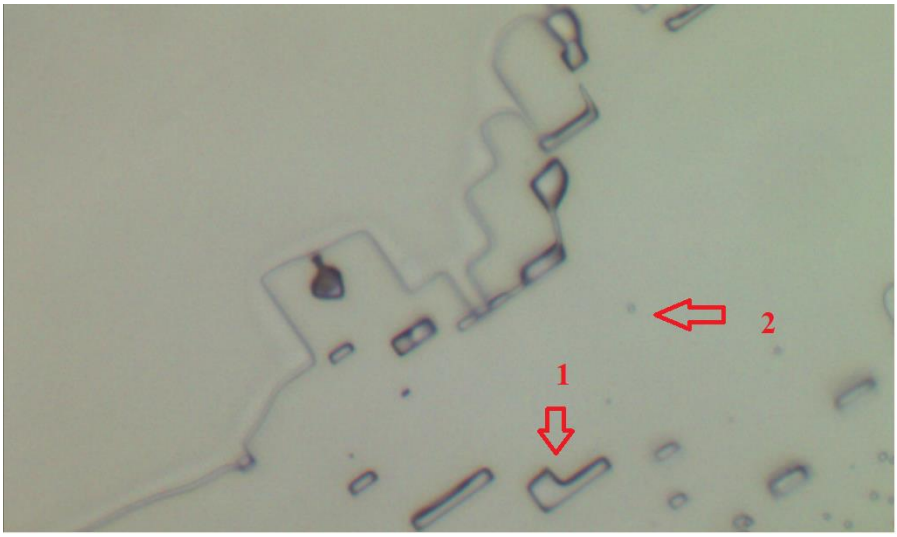
На цій ділянці відстань до репера – 95.04 мкм, розмір включення – 66.6 мкм. Фаза поділу продовжується



Мал. 18. Зміна положення та розмірів включення через чотири години після початку експерименту

Нна цій ділянці відстань до репера – 97 мкм, розмір включення – 70 мкм; при цьому видно як досліджуване включення продовжує рухатися відносно репера.

Рис.19. Зміна положення та розмірів включення через годину після початку експерименту



На цій ділянці відстань до репера – 119.28 мкм, розмір включення – 79,2 мкм. Фаза розподілу триває, при цьому видно, як досліджуване включення змінює форму, а також збільшує відстань від репера.

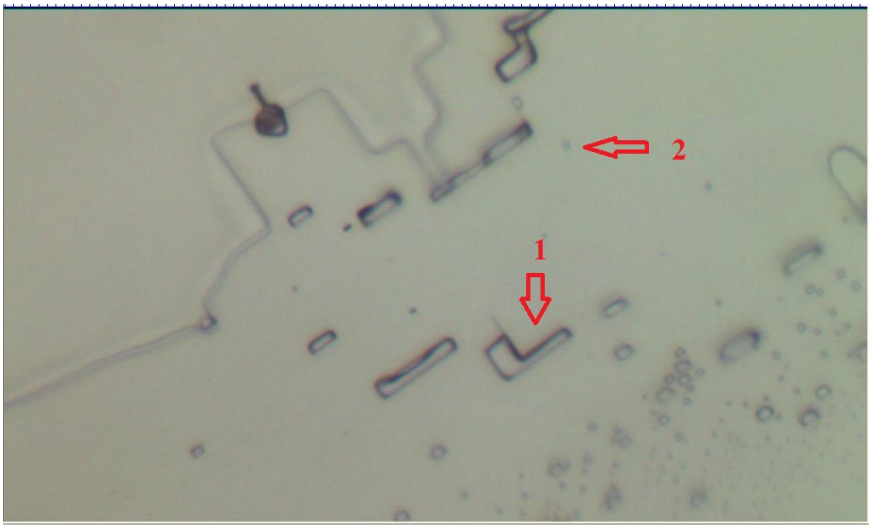


Рис.20. Зміна положення та розмірів включення через 8 годин після початку експерименту

Після закінчення експерименту маємо такі результати експерименту:

• Поперечний розмір включення – 77 мкм.

• Відстань від репера – 134.19 мкм.

Всі отримані протягом експерименту дані занесені в таблицю 1, з якої видно, що відбуваються зміни як розмірів включення, так і його швидкості.

Таблиця 1

№	Час t, хв	Середній розмір включення, мкм	Швидкість зміни розміру включення, мкм/хв	Швидкість руху включення, мкм/хв
1	0	30.9	0	0.310
2	30	31.1	1.23	0.311
3	60	37.52	0.62	0.360
4	90	42.92	0.47	0.380
5	120	45.71	0.38	0.392
6	150	46.18	0.30	0.410
7	180	53.65	0.29	0.440
8	210	53.8	0.25	0.454
9	240	53.87	0.22	0.458
10	270	56.15	0.20	0.461
11	300	58.48	0.19	0.468
12	330	59.78	0.18	0.470
13	360	59.10	0.15	0.477
14	390	59.95	0.13	0.470
15	420	60.03	0.13	0.468
16	450	60.4	0.12	0.466

Пройдений шлях включення становить 223.2 мкм, час руху 8 годин, середня швидкість - 27.9 мкм/год.

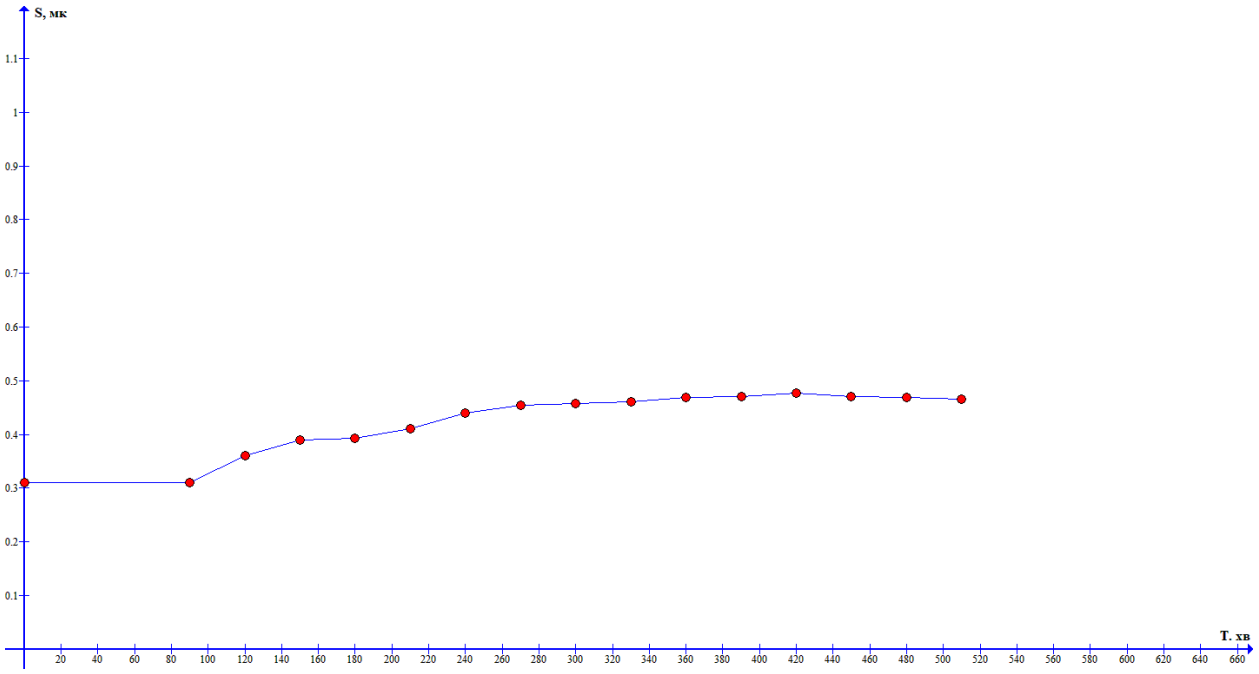


Рис.21. Графік залежності швидкості руху включення від часу

З графіка видно, що протягом часу проведення експерименту швидкість спершу незначно зростала, а потім практично не змінювалася. Незмінність швидкості в точках 1-2 можна пояснити тим, що установка виходила на робочий режим і там ще не було досягнуто різниці температур, необхідної для зміщення включення.

3.3. Теоретичне обґрунтування умов виникнення природньої конвекції в процесі термічно індукованого руху включень

Включення в термонапружених кристалах є замкнутим об'ємом, форма і розмір якого визначається симетрією кристала. Кристал в цілому є теплопровідною масою із заданим градієнтом температури.

Об'єм включень заповнений концентрованим розчином кристалічного матеріалу, який характеризується коефіцієнтом в'язкості та температуропровідністю. Загалом включення можна розглядати як кандидата на утворення циліндричних осередків Бенара з віссю, спрямованою вздовж

температурного градієнта. Щоб конвекційний осередок з'явився, необхідно виконання низки умов. Одна з них полягає в тому, що для досягнення ідеальних меж теплопровідності діаметр комірки в одиницях товщини шару має бути близько 2,46. Коли діаметр комірки перевищує товщину шару, осередків рівно стільки, щоб максимально щільно заповнити її об'єм. Крім того, при великій кількості осередків їх форма перетворюється з циліндра на багатокутну пряму призму, зазвичай шестикутну.

При визначенні параметрів в'язкої стисливої рідини за наявності геометричних обмежень на її обсяг ми керуватимемося експериментальними даними, представленими в літературі.

Ми розглядаємо включення насиченого розчину із середньою концентрацією $\bar{C}(T)$ (моль/м3), що має розмір h у напрямку градієнта температури за його постійного значення A. У таких умовах в гравітаційному полі з напруженістю g в рідині може мати місце вільна конвекція. Цей факт відзначався у роботах з теоретичними оцінками швидкості флюїдних включень, але не враховувалася можливість конвективних течій. У той самий час окремі експерименти з руху рідких включень у лужно-галоїдних кристалах вказують на те, що вільна конвекція грає роль кінетиці руху включень. Результати експериментів показують, що при переміщенні включень характерного розміру $h \approx 5 \cdot 10^{-4}$ при градієнтах $A \sim 10^4$ К/м та температурах вище 80 ^{O}C швидкість у деяких випадках вища при горизонтальному градієнті температури, ніж при вертикальному.

Як було показано в [22], спектр нормальних збурень рівноваги рідини в порожнині певної геометрії залежить від числа Релея:

$$R = \frac{g^* \beta A h^4}{\nu \chi}$$

де $\nu = \eta / \rho$ - кінематична в'язкість рідини, що визначається значеннями її динамічної в'язкості η та щільності ρ, $\chi = \kappa / \rho c_P$ - теплопровідність рідини, яка крім щільності також залежить від теплопровідності κ та питомої теплоємності c_P, $\beta = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P$ - коефіцієнт теплового розширення, g^* є ефективним прискоренням, що діє на елемент рідини накшалт прискорення вільного падіння.

Переважна кількість експериментальних даних, відомих з літературних джерел, відноситься до включень з характерними розмірами в межах $h \sim 10^{-4}$ m та

значеннями температурного градієнта $A \sim 10^4$ K/m. При цих значеннях різниця температур на передній (гарячій) та задній (холодній) поверхнях включення дорівнює $\Delta T = A \cdot h \approx 1$ K. Різницю концентрацій розчину поблизу передньої та задньої поверхонь через таку різницю температур можна оцінити за відомим значенням градієнта концентрації: $\Delta C = (dC/dT) \cdot \Delta T \sim 61{,}3$ моль/м^3.

Отже, ми отримуємо $\Delta P \sim R\left(\overline{C}\Delta T - \overline{T}\Delta C\right) \sim 1{,}65 \cdot 10^4$ Па. Оцінюючи значення сили як $F \sim \Delta P \cdot h^2$, ми знаходимо, що через різницю осмотичних тисків на передній та задній сторонах включення виникає власне «ефективне» гравітаційне прискорення, яке спрямоване проти градієнта температури, $g^* = F/m \sim 10^5$ м/с^2. Підставляючи отримані значення величин у вираз для числа Релея, знаходимо, що за порядком величини для досліджуваних умов число Релея відповідає критичному числу Релея виникнення конвекції з жорсткими граничними умовами $R \sim 10^3$.

Для опису конвективних процесів у шарах в'язкої рідини, що нагріваються знизу, традиційно використовуються рівняння Нав'є-Стокса в наближенні Буссінеска (НБС), записані в системі декартових координат. Рішення рівнянь НСБ з твердими або змішаними граничними умовами для нормальної збуреної швидкості та температури всередині комірки не мають аналітичного вигляду, вони були отримані у декартовій системі координат чисельними методами. Однак, як показано в роботах [25-27], з появою осередки мають циліндричну форму. Тому рекомендується шукати рішення рівнянь НСБ у циліндричній геометрії. Рішення ліанерованих рівнянь NSB для збурень вертикальної швидкості $\mathrm{v}_z(r,z,t)$ та температури $T(r,z,t)$ в осесиметричній циліндричній геометрії мають вигляд:

$$\mathrm{v}_z(r,z,t) = \mathrm{v}(z) J_0(k_r r) \exp(-\lambda t) \tag{1}$$

$$T(r,z,t) = \vartheta(z) J_0(k_r r) \exp(-\lambda t), \tag{2}$$

де λ - параметр стійкості $\mathrm{v}(z)$, $\vartheta(z)$ - амплітуди збурень вертикальної швидкості та температури ; $J_0(x)$ - функції Бесселя першого типу нульового порядку за аргументом x; k_r - Радіальне хвильове число. Всі величини нормовані на розмір, час та температуру, характерні для задачі. У стаціонарному режимі ($\lambda = 0$) підстановка (1), (2) в лінеаризовані рівняння NSB призводить до характеристичного рівняння $\left(q^2 - b\right)^3 = -a^3$ (3), де прийняті позначення $a = (k_r^2 R)^{\frac{1}{3}}, b = k_r^2$ $R = \dfrac{g\beta\Theta h^3}{\nu\chi}$ - число Релея, g - прискорення вільного падіння, спрямоване проти осі z, $\Theta = T_2 - T_1$ є різницею

температур між нижньою та верхньою площинами (різниця температур), $\vec{e}_z$ - одиничний вектор, спрямований уздовж осі, ν , χ - коефіцієнти кінематичної в'язкості і температуропровідності рідини, відповідно, β - коефіцієнт об'ємного теплового розширення рідини.

Знаходячи корені характеристичного рівняння (3) і використовуючи граничні умови у вигляді:

$$\mathrm{v}(0)=\mathrm{v}(1)=0,\ \partial\mathrm{v}(0)/\partial z=\partial\mathrm{v}(1)/\partial z=0,\ \vartheta(0)=\vartheta(1)=0$$

можна отримати вирази для амплітуди вертикальної швидкості:

$$\mathrm{v}(z)=A_1\left[1-ch\left(\left(z-\frac{1}{2}\right)X_+\right)ch^{-1}\left(\frac{1}{2}X_+\right)\right]\sin(n\pi z).$$

і для збуреної температури:

$$\vartheta(z)=-\frac{1}{\sqrt{b}}\int_0^z \mathrm{v}(\xi)sh\left(\sqrt{b}(\xi-z)\right)d\xi+\frac{1}{\sqrt{b}}\frac{sh\left(z\sqrt{b}\right)}{sh\left(\sqrt{b}\right)}\int_0^1 \mathrm{v}(\xi)sh\left(\sqrt{b}(\xi-1)\right)d\xi$$

Оскільки рішення описує стаціонарний стан ($\lambda=0$) циліндричного осередку, то параметри a і b повинні визначати точку k_r на нейтральній кривій $R_1^{rigid}(k_r)$. В результаті перетворень масштабного зсуву число Релея $R=R_1^{rigid}$ для граничних умов твердого тіла може бути представлене як:

$$R_1^{rigid}=\alpha_1\frac{\left(\pi^2+(\beta_1\cdot k_r)^{\mu_1}\right)^3}{(\beta_1\cdot k_r)^{\mu_1}}, \qquad (4)$$

де $\alpha_1=2.597$, $\beta_1=0.7$, $\mu_1=2.085$.

Вираз (4) узгоджується з результатами, наведеними, наприклад у [22]. Таким чином, описано збурені радіальну і вертикальну швидкості, а також збурену температуру конвективного циліндричного осередку для числа $n=1$ моди і умови твердої границі. Критичне число Релея для осередку з жорсткими граничними умовами $\left(R_1^{rigid}\right)_m=1707.262$ і ідеально теплопровідним середовищем, а критичне хвильове число $(k_r)_m=3.116$.

Отже, розглянемо випадок, коли термонапружений кристал містить включення у вигляді прямокутного паралелепіпеда (ПП). У ПП вписано

конвективний осередок циліндричної форми радіусу R_0 та висоти h. На рис. 22 показані розміри циліндричної комірки та вказані температури на передній та задній поверхнях включення. Стрілками зазначено напрямок масопереносу рідини у включенні. Гіпотеза про існування конвективного осередку у включенні відповідає тому, що температури передньої $z = 0$ та задньої $z = h$ поверхонь включення: $T_2 > T_1$ ($T_0(0) = T_2$). Для спрощення розрахунків припустимо, що в стані рівноваги залежність температури від координати може бути представлена лінійною функцією:

$$\nabla T_0(z) = -\frac{\Theta}{h} \vec{e}_z .$$

Для азимутально-симетричного конвективного осередку збурена швидкість і температура не залежать від кута φ. Тому скрізь у наступних розрахунках можна припустити $\varphi = 0$. Незалежні змінні залишаються r та z.

Градієнт температури спрямований у протилежному напрямку осі z. Припустимо, що передню квадратну поверхню включення перетинає дислокація зі спіральною компонентою вектора Бюргерса. Передня та задня поверхні включення омиваються радіальним потоком рідини включення. Вважатимемо, що швидкість включення, що має форму прямокутного паралелепіпеда з розмірами $a \times a \times h$ (a - край основи, h - висота), спрямована по осі z і дорівнює V_0. Щоб спростити обчислення, звернімося до системи відліку, де включення перебуває у стані спокою. Тоді швидкість кристалічної матриці, а разом з нею і швидкість гвинтової дислокації, задається у вигляді:

$$U(h) = V(h) - V_0, \quad |V_0| \geq |V(h)|$$

$$V(h) = V\left(R_0 + (h - h_0)\vartheta(h - h_0)\right)$$

- швидкість включення $V(h_0) = V_0$, що відповідає пороговому значенню розміру включення h_0, при якому $U(h_0) = 0$.

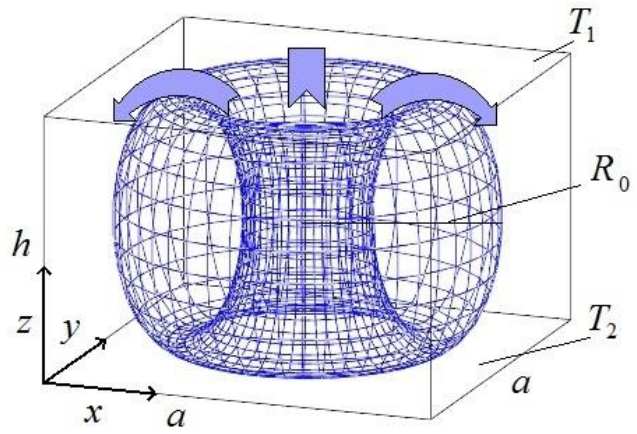


Рис. 22. Схема циліндричного конвективного осередку у включенні. Стрілки показують напрямок потоку рідини в комірці.

Наявність конвективного масопереносу у включеннях зі швидкостями $v_z(r,z,0)$ та $v_r(r,z,0)$ створює потоки розчину, що омивають передню і задню поверхні включень. Швидкість генерування/асиміляції атомів поверхнею кристала залежить від температури та її градієнта. Отже, у термічно напружених кристалах процес конвекції може прискорити процеси розчинення/росту на поверхні включень, що може вплинути на швидкість їхнього руху. Процеси переходу атомів кристала в розчин і назад є імовірнісними. Таким чином, дворівнева модель може бути використана для опису таких переходів, а також переходів у кристалах з неоднорідним розподілом дефектів та дефектів [29].

Ліву частину рівнянь [29] диференціюванням за часом та координатою можна привести до вигляду:

$$\frac{\partial G}{\partial t}+V_z\left(r,z\right)\frac{\partial G}{\partial z}=\frac{\partial G}{\partial t}+\tilde{z}^2A_1\pi X_+th\left(\frac{1}{2}X_+\right)\frac{\partial G}{\partial \tilde{z}}$$

де G приймає значення n_1, n_2, N.

Якщо ввести нову змінну $\xi=t-A\tilde{z}^{-1}$, рівняння набирають наступного вигляду:

$$\frac{\partial n_1}{\partial \xi} = \mu'\left(n_2 - n_1\right)N,$$
$$\frac{\partial n_2}{\partial \xi} = -\mu'\left(n_2 - n_1\right)N,$$
$$\frac{\partial N}{\partial \xi} = -\mu'\left(n_2 - n_1\right)N,$$

де A - додатня константа, що визначається умовами задачі $\mu' = \mu_0\lambda^{-1}$ $\lambda = \left(1 + AA_1\pi X_+ th\left(\frac{1}{2}X_+\right)\right) > 0.$

Рішення системи при цій умові збігаються з рішеннями, наведеними в [29], з тією лише різницею, що $\xi = t - A\tilde{z}^{-1}$ слід використовувати як нову змінну. Задамо площину постійної фази за допомогою виразу:

$$\xi\left(\tilde{z}, t\right) = t - A\tilde{z}^{-1} = C$$

де C –постійна. З рівняння випливає, $t = t_S$ та $C = C_S$ що за заданий час можна визначити координату площини $\tilde{z} = \tilde{z}_S$. Якщо тільки прийняти $C = C_S$, то з часом координата $\tilde{z}_S$ плану змінюється, тобто вона рухається у просторі з певною швидкістю V_S. Визначимо цю швидкість з рівняння:

$$V_S = \frac{d\tilde{z}}{dt} = -\frac{\tilde{z}^2}{A},$$

де $V_S = \frac{d\tilde{z}}{dt}$ - швидкість поверхні постійної фази. Вираз справедливий скрізь $\tilde{z} \neq 0$. Якщо рахувати $z = h$, то V_S визначає швидкість поверхні постійної фази задньої стінки включення.

У лабораторній системі відліку у розмірних величинах швидкість включення може бути представлена як:

$$V\left(h\right) = V_0 - \frac{\left(h - h_0\right)^2}{Ah_0^2} = \alpha + \beta h + \delta h^2,$$

де $\alpha = V_0 - \frac{1}{A}$, $\beta = \frac{2}{Ah_0}$, $\delta = \frac{1}{Ah_0^2}$

Скористаємося отриманим виразом для опису експериментальної залежності максимальних значень швидкості руху включень від їхнього середнього розміру. Маркерами на рис. 23 показані експериментальні точки. Крива отримана підбором констант за допомогою програмного пакета Graph таким чином, щоб її відхилення від експериментальних точок було мінімальним.

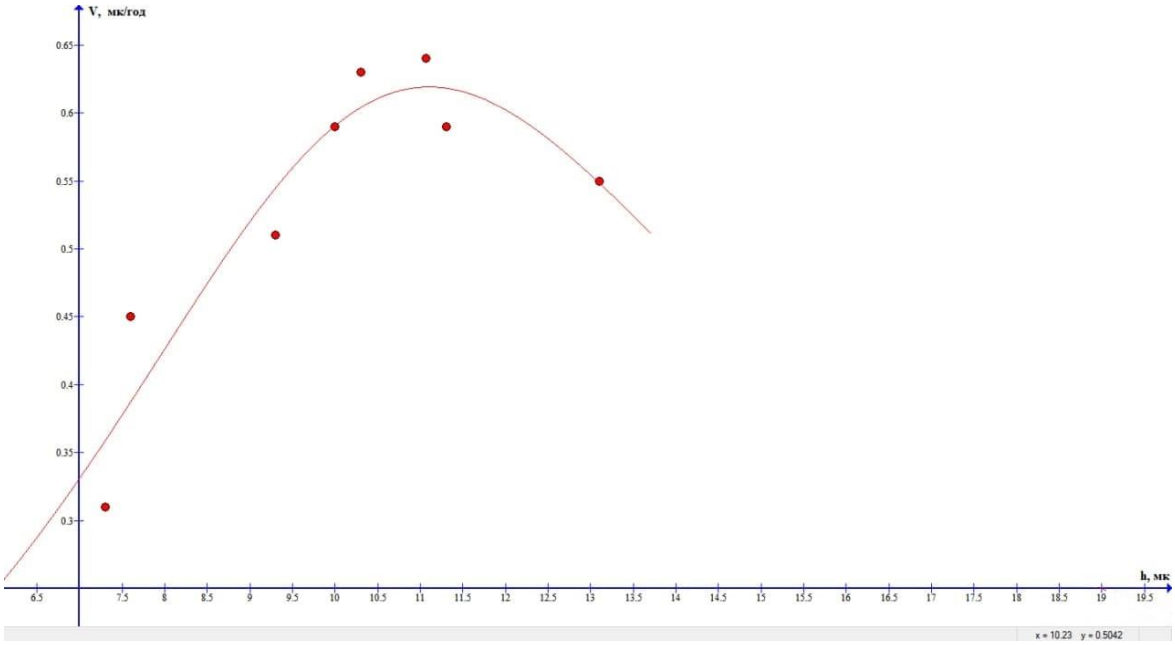


Рис. 23. Залежність швидкості включень від їх середнього розміру за умов експерименту.

Статистична обробка показує досить хорошу відповідність теоретичної кривої експериментальним точкам.

Висновки

Таким чином в роботі показано, що проблема конвекційного переносу маси і теплоти при рості кристалів із розчинів є актуальною у зв’язку з тими задачами, які висувають сьогодні кристалографія та біологія при вирощувані кристалів білка пародифузійним методом у каплі, що випаровується. Запропоновано диференційований підхід до розгляду складних гідродинамічних явищ, що спостерігаються за такої методики кристалізації. А саме, Релєєвську конвекцію доцільно вивчати за умов, коли відсутні інші види конвекційного переносу маси, зокрема, капілярної конвекції.

Показано, що придатним до цієї мети об’єктом дослідження, є рідкі включення насиченого водного розчину в монокристалах кам’яної солі. При русі у полі температурного градієнту вони набувають форми паралелепіпедів, витягнутих у напрямку перпендикулярному градієнту температури. За умови співвідношення сторін включень 2,5:1 і числа Релєя ~ 10^3 в таких включеннях можна очікувати виникнення конвекційних потоків, здатних впливати на кінетику їх руху.

При цьому, якщо рушійні термодинамічні сили, що призводять до руху включень не є занадто великими, залежність швидкості руху включень від їх розміру має форму квадратичного тричлена. Експеримент, проведений з включеннями в монокристалах кам’яної солі за температури T = 50℃ у полі градієнта температури $6 \cdot 10^3$ К/м, показав, що характер залежності швидкості руху включень від середнього значення їх розмірів добре узгоджується з теоретичними висновками.

Список використаних джерел

1. Pradhan, T.K., Panigrahi, P.K.: Cuppressing convection strength using confinement при proteínових кристалічних. Journal of Applied Physics, 128(8), 084701-1-10 (2020)

2. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., Witten, T.A. Nature 389, 827-829 (1997)

3. Barash, L.Y., Bigioni, TP, Vinokur, V.M., Shchur, L.N.: Evaporation і fluid dynamics of sessile drop of capillary size. Phys. Rev. E 79, 046301 (2009)

4. Mohanakumar, S., Luettmer-Strathmann, J., Wiegand, S.: Thermo diffusion of aqueous solutions of various potassium salts. J. Chem. Phys. 154, 084506 (2021) https://doi.org/10.1063/5.0038039

5. Чєрнов, А.А.: Сучасна кришталографія III. Кришталевий зростання. З contributions by Givargizov, E.I., Bagdasarov, K.S., Kuznetsov, V.A., Demianets, L.N., Lobachev, AN. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984)

6. Laudise, RA, Parker, RL: The Growth of Single Crystals, pp. 540 (1974) [Ukrainian Зростання монокристалів]

7. Namura, K., Nakajima, K., Suzuki, M.: Investigation of transition from thethermal-solutal-Marangoni flow in dilute alcohol/water mixtures using nano-plasmonic heaters. Nanotechnology, 29(6), 065201 (2018) doi:10.1088/1361-6528/aaa260

8. Lee, SJ, Hong, J., Choi, Y.-S.: Evaporation-induced flows inside a confined droplet of diluted saline solution. Langmuir, 30(26), 7710–7715 (2014) doi:10.1021/la501401y

9. Кулик, О.П., Булавін, Л.А., Скоромная, S.F., Ткаченко, V.I. Varkonyi-Koczy (eds.) Engineering for Sustainable Future. Inter-Academia 2019. Lecture Notes in Networks and Systems (LNNS), 101, 326-339 (2020)10. Кулік, А.П., Podshyvalova, O.V., Marchenko, I.G.: Радіація-індустрійний шлях liquid inclusions in alkali halide crystals. Problems of Atomic Science and Technology, 120(2), 13-19 (2019)

11. Geguzin, Ya.E., Krivoglaz, M.A.: Migration of macroscopic inclusions in solids. Перевезено від Російського, Studies in Soviet Sciences, Consultants Bureau, New York (1973)

12. Крушанов, V.S., Podshyvalova, O.V., Визначення кінетичних коефіцієнтів розповсюдження з використанням experimental data на motion of liquid inclusions in crystals, Sov. Crystallography 35(6), 1534-1539 (1990) [in Ukrainian Визначення кінетичних коефіцієнтів розчинення з дослідів з руху рідких включень у кристалах].
13. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С., Кружанов В.С., Кулик А.П. Движение пор в кристаллах с примесью в поле температурного градиента Укр. физ. журн. – 1988. –Т. 33, № 12. – С. 1819-1824
14. O.P. Kulyk, V.I. Tkachenko, O.V. Podshyvalova, V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Nonlinear interaction of macrosteps on vicinal surfaces at crystal growth from vapor, J. Cryst. Growth.530, 125296-1-7(2020), https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125296

15. О.Р. Кулик, О.В.Подсхівалова, О.Л.Андрієєва, В.І.Ткаченко, В.А.Гнатюк, Т.Аокі, Формування стрімкості запопадливості шоки води на довжину NaCl(100) surfaces, Problems of Atomic Science and Technology.(202

16. O.L. Andieieva, V.I. Ткаченко, О.П. Кулик, O.B. Podsyvalova, V.A. Gnatyuk, T. Aoki. Periodic analytical solutions of Burgers ecuation with zero boundary conditions // East European Journal of Physics.2021 (to be published).

17. H. Morkoc. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, вперше ed. New-York: Wiley-VCH, 2008, p. 1257.

18. I. Goldfarb. Step-mediated size selection and ordering heteroepitaxial nanocrystal // Nanotechnology. 2007, v. 18, No 33, стор. 335304-1-7.

19. J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, M. Kusunoki. Sequential control of step-bunching під час graphene зростання на SiC (0001) // Applied Physics Letters. 2016, v. 109, № 8, p. 081602-1-5.
20. V.I. Kibets, A.P. Kulik High-temperature deformation of copper during oxidation // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1995, v. 33, No 5-6, p. 236-239.
21. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability / S. Chandrasekhar.// – Oxford University Press. - 1970. P. 657.

22. Гершуні Г.З., Жуховицький О.М. // М: Наука. Конвективна стійкість стисливої рідини. 1972.С. 393.

23. Koschmieder E. L. / Cambridge University Press. Benard Cells and Taylor Vortices.1993. P.350

24. Паточкіна О.Л. Фізична модель залежності числа Нуссельта від Релея / О.Л. Паточкіна, Ю.Г. Казарінов, В.І. Ткаченка // ЖТФ. - 2016. - Т. 66, № 11. - С. 23 - 29.

25. Андрєєва О. Л. Аналітичне рішення та нейтральні криві стаціонарного лінійного завдання Релея для циліндричних конвективних осередків з твердими та змішаними граничними умовами / О.Л. Андрєєва, А.О. Костіков, В.І. Ткаченка // Проблеми машинобудування. - 2017. - Т. 20, №1. - С.17 - 28.

26. Андрєєва О.Л. Теоретичне дослідження елементарного конвективного осередку з твердими та змішаними граничними умовами у горизонтальному шарі в'язкої стисливої рідини / О.Л. Андрєєва, Б.В. Борця, О.А. Костіков, В.І. Ткаченка // Електронне моделювання. - 2017. - Т. 39, № 2. - С. 35 - 46.

27. Андрєєва О.Л. Експериментальні дослідження елементарного конвективного осередку з твердими і змішаними граничними умовами в горизонтальному шарі в'язкої рідини, що не стискається. / О.Л. Андрєєва, Б.В. Борця, О.А. Костіков, В.І. Ткаченка // Інтегровані технології та енергозбереження. Моделювання процесів промислового обладнання. - 2016. - № 4. - С. 30 - 35.

28. Kulik, A.P., Podshyvalova, O.V., Marchenko, I.G.: Radiation-induced motion of liquid inclusions in alkali halide crystals. Problems of Atomic Science and Technology 120(2), 13-19 (2019).

29. Kulyk, O.P., Bulavin, L.A., Skoromnaya, S.F., Tkachenko, V.I.: A model of induced motion of inclusions in inhomogeneously stressed crystals, in: A.R. Varkonyi-Koczy (eds.) Engineering for Sustainable Future. Inter-Academia 2019. Lecture Notes in Networks and Systems (LNNS) **101**, 326-339 (2020).