МШНІСТЕРСТВО 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

Пояснювальна записка

до дипломної роботи бакалавра

на тему:

Конвекційний тепломасоперенос при мікрокристалізації з розчину

Виконала: студентка 4 курсу,
групи НФ-41 Зибіна Тетяна Сергіївна
Спеціальність 105 прикладна фізика та наноматеріали
Освітня програма:
прикладна фізика енергетичних систем
Керівник: к. ф.-м. н., доцент Кулик О. П.
Рецензент:

Харків – 2022

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)_____бакалавр_____

Спеціальність _____105 прикладна фізика та наноматеріали_____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ __ _____ ___

підпис ініціали,прізвище

"____"_____20___року

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

_____Зибіной Тетяні Сергіївні_____

(прізвище, ім'я, по батькові студента)

1. Тема роботи «Конвекційний тепломасоперенос при мікрокристалізації з розчину»,

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 різновиди конвекційного тепломасопереносу і його роль у формуванні властивостей сучасних матеріалів; обґрунтувати актуальність досліджень конвективного ефекту в процесах кристалізації з розчинів; дослідити умови виникнення вільної конвекції при русі рідких включень в кристалах у полі температурного градієнту.

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Класифікація різновидів вільної конвекції, їх приклади та способи описування.
2	Огляд актуальних способів отримання сучасних матеріалів за наявності конвекційного тепломасопереносу
3	Аналіз фізичних основ теоретичного опису конвекції Релєя-Бенара при русі рідких включень в кристалах
4	Аналіз експериментальних даних, отриманих з метою встановлення впливу вільної конвекції на кінетику руху рідких включень в кристалах
5	Обґрунтування можливості виникнення конвекційного тепломасопереносу при русі включень розсолу в лужногалоїдних кристалах NaCl
6	Висновки

5. Дата видачі завдання _____

Студент Зибіна Т.С.

_____
підпис ініціали, прізвище

Керівник роботи _____ Кулик О.П.

підпис ініціали, прізвище

Реферат

Зибіна Тетяна Сергіївна «Конвекційний тепломасоперенос при мікрокристалізації з розчину» (випускна робота бакалавра). – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2022 – 63 с.

Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків; містить 27 рисунків, 2 таблиці, список використаних джерел з 20 найменувань.

Наведено роботи щодо ролі тепломасопереносу при отриманні сучасних матеріалів, зокрема, за наявності конвекційних ефектів. Розглянуто види вільної конвекції, зокрема, при вирощуванні кристалів із розчину. Виконано аналіз умов виникнення конвекційного тепломасопереносу у включеннях розсолу в монокристалах NaCl при їх русі у полі температурного градієнту.

Ключові слова: включення розсолу, градієнт температури, вільна конвекція, монокристал NaCl.

Abstract

Zibina Tetyana Serhiivna "Convection heat and mass transfer during microcrystallization from solution" (bachelor's thesis). - Kharkiv: V.N. Karazin KhNU., 2022 - 63p.

The work consists of an introduction, three chapters, conclusions; contains 27 figures, 2 table, list of used sources from 20 names.

The works devoted to the role of heat and mass transfer in obtaining modern materials, in particular, in the presence of convective effects are presented. Types of free convection are considered, in particular, during crystal growth from solution. The conditions of convective heat and mass transfer in brine inclusions in NaCl single crystals during their movement in the temperature gradient field have been analyzed.

Key words: brine inclusion, temperature gradient, free convection, NaCl single crystal.

Зміст

Вступ……...7

Розділ 1. Конвекційний тепломасоперенос і його місце в процесі виробництва сучасних матеріалів……...11

1.1. Види вільної конвекції: термогравітаційна, концентраційна, термокапілярна……...11

1.2. Роль тепломасопереносу при отриманні сучасних матеріалів ……...18

1.2.1. Основні технології виготовлення та обробки матеріалів…….

1.2.2. Конвекційні ефекти при виробництві матеріалів……..

1.2.3. Отримання кристалів……..

Розділ 2. Конвективний ефект в процесах кристалізації з розчинів. 31

2.1. Вирощування кристалів білка пародифузійним методом ……..……...31

2.2. Конвекційний тепломасоперенос при русі включень в кристалах ...46

Розділ 3. Дослідження впливу вільної конвекції на кінетику руху рідких включень в термічно напружених кристалах……..……48

3.1. Теоретичні передумови……..……..……48

3.2. Результати експериментальних досліджень …….……50

3.3. Обґрунтування умов виникнення конвекційного тепломасопереносу у включеннях розсолу в монокристалах NaCl ……..……52

Висновки…..……..58

Список використаних джерел…….……60

Вступ

Сферою інженерії, яка була визначальною для прогресу та економічного розвитку людства протягом кількох століть, є виробництво, яке стосується масового виробництва корисних деталей і виробів, починаючи з доступної сировини. Іншим терміном, який часто розглядається як синонім виробництва, є обробка матеріалів. Однак обробка матеріалів, яка включає перетворення сировини в придатні для використання форми, є важливим елементом загальної виробничої системи, що має кілька додаткових аспектів і компонентів, необхідних для масового виробництва.

Обробка матеріалів існує вже багато років і такі операції, як лиття та формування, використовувалися тисячі років тому. В останні роки з’явився широкий спектр нових матеріалів, таких як кераміка, композити, сучасні полімери, спеціалізовані сплави, напівпровідники, оптичні матеріали та наноматеріали, а також нові методи обробки матеріалів. Нові застосування в енергетиці, контролі за навколишнім середовищем, в комунікаціях, на транспорті, в біотехнологіях та інших галузях техніки, що з’являються, часто вимагають високої якості продукції, специфічних характеристик і властивостей, а також потребують зниження витрат, що створює складні обмеження та вимоги. Ось чому основна увага приділяється обробці матеріалів як невід'ємній частині виробничої системи.

Тепло- і масообмін утворюють основні транспортні механізми, які визначають зміни в матеріалі під час його обробки, а також регулюють швидкість, з якою відбувається процес. Це означає, що на два основних аспекти обробки матеріалу, якість продукції та швидкість виробництва, сильно впливає тепловий транспорт, який регулюється потоком рідини, теплопередачею та термодинамікою. Тепловий транспорт також важливий для прогнозування, експлуатації, контролю, проектування та оптимізації процесів і систем. Важливість тепло- і масообміну та потоку рідини особливо очевидна в нових і новітніх областях обробки матеріалів [1]. Такі матеріали, як полімери, сплави, кераміка, композити, напівпровідники та оптичні матеріали, потребують теплової енергії для виготовлення.

Аналогічно, мікро-/нанорозмірні пристрої, тонкі плівки, електронні мікросхеми та покриття значною мірою засновані на тепловому транспорті, щоб досягти бажаних характеристик. Окрім процесів, у яких тепловий транспорт є домінуючим фактором, існує багато процесів, таких як різання, шліфування та холодне формування, у яких відведення тепла необхідне для підтримки належного рівня температури, щоб уникнути пошкоджень. Однак, незважаючи на критичну важливість теплового транспорту, в академічній тепловій спільноті спостерігається відсутність інтересу та активності до виробництва та обробки матеріалів. З іншого боку, інженери та дослідники, пов’язані з виробництвом, часто ігнорують фундаментальний внесок академічних досліджень у теплові науки та інженерію, зосереджуючись натомість на різних операціях, техніках, специфічних застосуваннях та матеріалах, часто повторюючи результати, отримані дослідниками теплопередачі в різних областях.

Перетворення або зміни поведінки матеріалу, його характеристик і властивостей значною мірою відбуваються на мікрометрових або нанометрових масштабах довжини, тоді як умови роботи накладаються на систему за допомогою макроскопічних масштабів довжини. Проектні параметри, як правило, також мають макро- або інженерні масштаби. Це говорить про те, що основні явища транспорту необхідно досліджувати на мікро/нанорівні, щоб покращити існуючі процеси та розробити нові. Крім того, моделювання та аналіз цих процесів мають бути поєднані з транспортуванням у великих масштабах реального часу, що спричиняє багатомасштабне моделювання в більшості практичних процесів, при цьому експериментальні результати використовуються для перевірки, фізичного розуміння та вхідних даних для особливо складних задач.

Потік рідини, пов'язаний з тепло- і масообміном, важливий у широкому спектрі операцій з обробки матеріалів, таких як вирощування кристалів, лиття, пайка, зварювання, хімічне осадження з пари (CVD), екструзія пластмас, харчових продуктів та інших полімерних матеріалів, напилення покриття, лиття під тиском, витягування оптичного волокна та виготовлення

композиційних матеріалів. Наприклад, потоки, викликані термогравітаційної конвекцією, які виникають у розплавленому матеріалі при вирощуванні кристалів, сильно впливають на якість і чистоту кристала. Це, в свою чергу, впливає на якість напівпровідникових приладів, виготовлених з кристала. Транспортні процеси на межі розділу тверде тіло-рідина також визначають швидкість виробництва. Тому важливо зрозуміти основні транспортні процеси та визначити умови, які мінімізують або контролюють їх ефекти. Аналогічно, потоки рідини, що утворюються в рідкому розплаві під час лиття, сильно впливають на мікроструктуру отриманого виливка, а також на форму, стабільність та інші характеристики поверхні розділу тверде тіло-рідина.

На течію розплавленого металу при зварюванні та паянні сильно впливають ефекти поверхневого натягу (конвекція Марангоні) та його затвердіння з відведенням тепла. У процесі витягування оптичного волокна опускання скла під час процесу витягування значною мірою залежить від в’язкого потоку скла, розм’якшеного підвищенням температури та силою тяжіння. У CVD потік, а також тепло- і масообмін разом із хімічними реакціями мають вирішальне значення для визначення швидкості осадження, однорідності та характеристик отриманої тонкої плівки. Передача тепла в топках і печах, які використовуються для термічної обробки таких матеріалів, як сталь та алюміній, визначає термічний цикл, який проходить матеріал, а отже, його характеристики та властивості. Утворення крапель та їх потік у спреях є важливими для швидкого виготовлення на основі осадження розпиленням. Для розуміння зазначених процесів та їх контролювання необхідно вивчити природу, значимість і поведінку процесу тепломасообміну, а також потоків, що виникають у цих процесах, визначити їх вплив на якість продукції, швидкість виробництва та продуктивність системи.

Як уже було зазначено, у обговорювану галузь не були спрямовані належні науково-технічні зусилля, незважаючи на її практичну важливість та економічну значущість. Така ситуація обумовлена тривалим розривом між

цілями промислового та академічного співтовариств. Крім того, зв'язок між різними методами обробки та основними механізмами транспорту на даний момент не встановлений на рівні, необхідному для значного вдосконалення існуючих операцій та розробки нових процесів. У більшості випадків зусилля були зосереджені на Едісонівському підході до конкретних виробничих систем і відповідних практичних проблем, процедур і обставин. Актуальним завданням є дослідження основних процесів тепло- і масообміну, які застосовуються у виробництві, для того щоб виділити основні механізми, що лежать в його основі, і таким чином розширити застосовність різноманітних методів та асортименту одержуваних матеріалів і виробів. Інший аспект, якому не приділяється значної уваги в літературі, - це залежність якості продукції, управління процесом, прогнозування поведінки системи та її оптимізації в залежності від процесів транспорту. Існує нагальна необхідність встановлення сучасного рівня технологій в явищах теплового транспорту, які стосуються обробки матеріалів, і визначення потреб в дослідженнях у цій області, щоб зосередити у потрібному напрямку зусилля на вирішення критичних питань виробництва [1].

З огляду на існування зазначених амбітних задач, що стоять перед фахівцями в галузі прикладної фізики та нанотехнологій, в даній роботі ставилось за мету – проаналізувати різновиди конвекційного тепломасопереносу, що є визначальними при формуванні властивостей сучасних матеріалів, зокрема, в процесах кристалізації з розчинів та дослідити вплив природньої конвекції на кінетику руху рідких включень в кристалах у полі температурного градієнту.

Розділ 1. Конвекційний тепломасоперенос і його місце в процесі виробництва сучасних матеріалів

1.1. Види вільної конвекції: термогравітаційна, концентраційна, термокапілярна

Вільно-конвекційний рух (вільна конвекція) є результатом впливу масових сил на рідину з неоднорідною густиною. Якщо ця неоднорідність виникає через неоднорідність температури, то говорять про термічно-гравітаційну вільну конвекцію, якщо – через неоднорідність складу (наприклад, складу суміші), то говорять про концентраційну вільну конвекцію. Розглянемо три основні види конвекції – термогравітаційну, концентраційну та термокапілярну вільну конвекцію.

У багатокомпонентних рідинах та газах неоднорідності густини можуть бути обумовлені неоднорідностями складу розчину або суміші. У цьому випадку ми маємо справу з концентраційною конвекцією. Приклади включають конвекцію у вологому повітрі або сольових розчинах з градієнтом солоності, за наявності неоднорідного складу цих систем. У багатофазних системах – газ, рідина конвекція може бути викликана як масовими силами, так і поверхневими силами, тобто силами, що виникають із-за наявності градієнта поверхневого натягу. Цей тип вільного конвективного руху називається капілярною конвекцією або конвекцією Марангоні. Якщо градієнт коефіцієнта поверхневого натягу обумовлений неоднорідним температурним полем, то така конвекція називається термокапілярною. Рівняння вільного конвективного руху мають наступний вигляд відповідно для

- термогравітаційної вільної конвекції:

$$\vec{F} = \rho(T)\vec{g};$$

- концентраційної вільної конвекції:

$$\vec{F} = \rho(c)\vec{g};$$

- термокапілярної вільної конвекції:

$$\left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I\right] n = \gamma \nabla_t T.$$

Наведемо основи математичного опису вільної конвекції на прикладі термогравітаційної конвекції. В основі математичної моделі цього процесу лежить рівняння Навье-Стокса, доповнене рівнянням збереження енергії та рівнянням стану рідини чи газу.

$$\rho = \rho(T),$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0,$$

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \tau} + (\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u}\right) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + \overrightarrow{F},$$

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + (\vec{u} \cdot \nabla)T\right) = \nabla(-\lambda \nabla T) + q_v.$$

Останнє рівняння необхідне для розрахунку залежності густини від температури. Таким чином, ми отримуємо нелінійну систему сильно пов'язаних рівнянь, які необхідно вирішувати спільно, тому що причинами гравітаційної вільної конвекції є неоднорідність густини рідини. Майже завжди при вільній конвекції зміною густини середовища під впливом змін тиску можна знехтувати, і середовище вважати нестисливим.

Згідно з наближенням Бусінеска, зміну густини в рівнянні збереження імпульсу можна розглядати тільки в тих термінах, що відображають дію об'ємних сил та градієнта тиску. При використанні цього наближення, рівняння нерозривності або рівняння збереження маси, кожен із двох членів рівняння збереження імпульсу зберігає форму, дійсну для рідини, що не стискається.

Наближення Буссинеска використовується під час виконання умов, коли зміна густини обумовлена наявністю неоднорідного температурного поля:

$$\nabla \cdot (\vec{u}) = 0,$$

$$\rho_0\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \tau} + (\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u}\right) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + \rho(T)\vec{g}.$$

Умовою застосування є: $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \beta \Delta T \ll 1.$

У цьому випадку для опису та передбачення конвекції фігурує ряд безрозмірних чисел, таких як число Прандтля, число Грасгофа, число Релея.

Число Прандтля характеризує властивості середовища:

$$Pr = \frac{v}{a} = \frac{\mu c_p}{\lambda},$$

де μ - динамічна в'язкість; c_p - ізобарна теплоємність; λ – коефіцієнт теплопровідності.

Число Грасгофа характеризує відношення сил плавучості до сил в'язкості та є мірою впливу вільної конвекції на вимушену течію:

$$Gr = \frac{g\beta\Delta T L^3}{v^2},$$

де g – прискорення вільного падіння; β – коефіцієнт об'ємного розширення речовини; ΔT – характерна різниця температур; L – лінійний масштаб; v – кінематична в'язкість.

Число Релея є критерієм, що визначає режим течії при вільній конвекції:

$$Ra = GrPr.$$

Коефіцієнт тепловіддачі – характеризує інтенсивність теплообміну на поверхні:

$$q_c = \alpha(T_c - T_\infty).$$

Коефіцієнт теплопередачі – це коефіцієнт пропорційності між тепловим потоком на стінках та характерною різницею температур, наприклад, температурою стінки та температурою незбуреної рідини зовні стінки. Загальний коефіцієнт теплопередачі часто використовується в теплових розрахунках для оцінки теплообміну об'єкта з навколишнім середовищем та задання граничних умов. Співвідношення для розрахунку коефіцієнта теплопередачі представлено зазвичай у безрозмірному вигляді, в такому разі в співвідношення входить безрозмірний коефіцієнт теплопередачі - число Нуссельта.

Число Нуссельта характеризує співвідношення між конвективними та теплопровідними тепловими потоками. Існує безліч емпіричних

співвідношень, що дозволяють розрахувати число Нуссельта у різних геометріях для ламінарного та турбулентного режимів течії:

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda},$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі; L – лінійний розмір.

Розглянемо приклад розрахунку вільної конвекції за допомогою неоднорідного поля концентрації - задача Елдера. Це одна з найвідоміших задач перевірки чисельних моделей концентраційної конвекції. Моделюється зміна концентрації солей у воді внаслідок дифузії та конвекції концентрації у пористому середовищі, насиченому водою.

Постановка задачі виглядає наступним чином.

- Розглядається пориста ділянка 300 на 150 мм.
- Права межа збігається із площиною симетрії.
- На верхній межі безрозмірна концентрація солі дорівнює 1, на нижній межі – 0.
- Початкова концентрація солі у воді дорівнює 0.
- Моделюєть процес розподілу солі за 20 років, а також знаходиться стаціонарний розподіл концентрації за заданих умов.

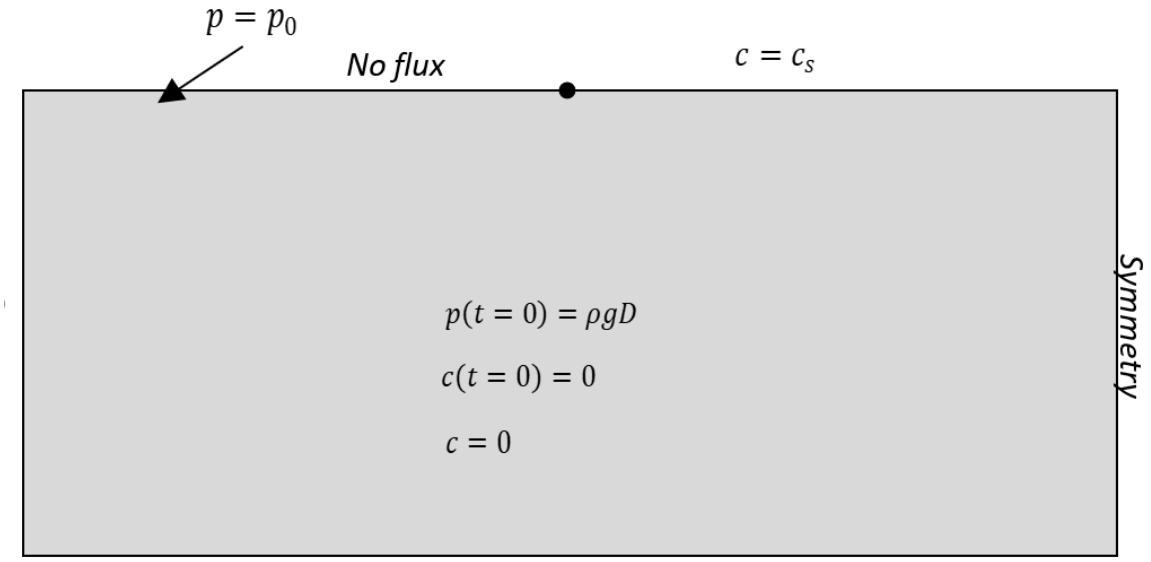


Рис. 1. Геометрія досліджуваної області та граничні умови в задачі Елдера [Elder, 1967]

Задача розв’язується за допомогою фізичних інтерфейсів COMSOL Multiphysics для моделювання теплопередачі, масопереносу та розрахунку вільної поверхні при описі всіх перерахованих типів вільної конвекції.

Для розрахунку поля в пористому середовищі використовується інтерфейс Darcy's Law; для розрахунку поля концентрації використовується інтерфейс Transport of Diluted Species in Porous Media (tds).

Задоча розв'язується в нестаціонарному середовищі і з'ясовується, як зміниться розподіл концентрації за 20 одиниць часу. Додається опис обчислювальної області прямокутника 2L×L.

Використовуються вхідні параметри:

Таблиця 1

Name	**Value**	**Description**
L	150 m	Basin depth
rho0	1000 kg/m^3	Pristine water density
rho_s	1200 kg/m^3	Brine density
c0	0 mol/m^3	Zero salt concentration
c_s	1 mol/m^3	Normalized salt concentration
beta	200 kg/mol	Increase in density due
p0	0 Pa	Reference pressure
mu	0.001 Pa· s	Dynamic viscosity
kappa	4.9346E-13 m^2	Permeability
epsilon	0.1	Porosity
D-L	3.56E-6 m^2/s	Molecular diffusion
Pe	407.8	Peclet number

При побудові графіку зі зміною часу спостерігається формування вільного конвективного руху, зумовленого градієнтом концентрації та неоднорідним полем густини рідини у гравітаційному полі.

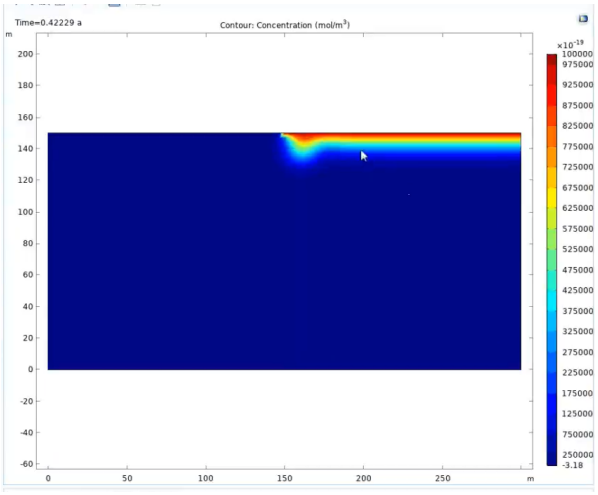


Рис. 2. Time = 0.42 од. часу

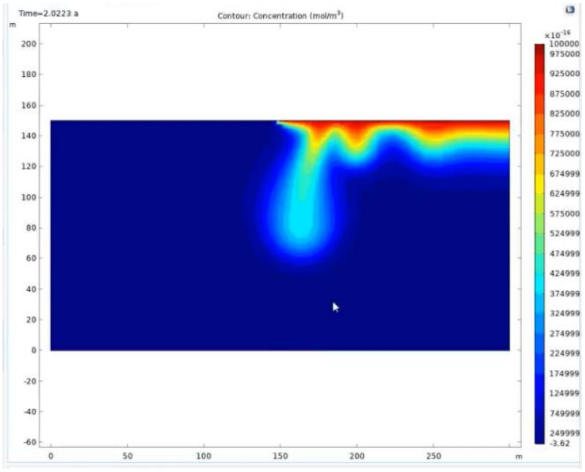


Рис. 3. Time = 2.02 од. часу

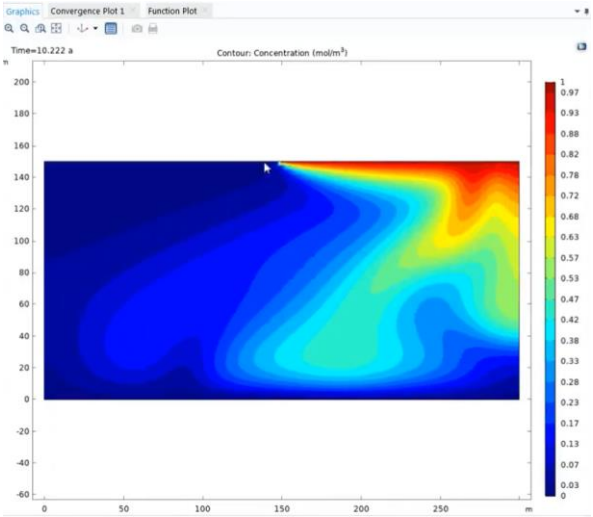


Рис. 4. Time = 10.22 од. часу

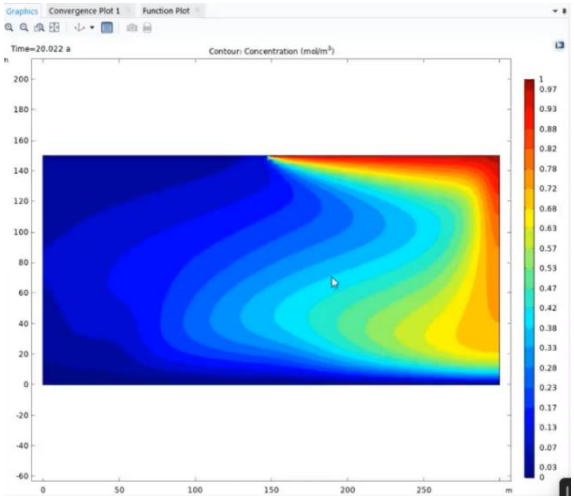


Рис. 5 Time = 20 од. часу

Капілярна конвекція.

Капілярна конвекція виникає внаслідок залежності коефіцієнта поверхневого натягу межі розділу середовищ від концентрації чи температури (термокапілярна конвекція). Для моделювання ефекту Марангоні на зовнішній границі розрахункової області використовують вузол мультифізичного зв'язку Marangoni Effect.

Термокапілярна конвекція (рис. 6.).

Постановка задачі виглядає наступним чином.

- У прямокутній площині 10×5 мм знаходиться силіконова олія.
- Ліва межа області нагрівається на ΔT порівняно з правою.
- Нижня межа теплоізольована, верхня межа - вільна поверхня рідини.

– Розрахувати поля швидкості та температури в рідині з урахуванням термогравітаційної та термокапілярної конвекції.



Рис. 6. Приклад термокапілярної конвекції

Задача розв'язується за допомогою фізичних інтерфейсів COMSOL Multiphysics у стаціонарній постановці.

Використовуються вхідні параметри:

Таблиця 2

Name	**Value**	**Description**
T-right	273.5 K	Temperature on the right
Delta T	0.001 K	Excess temperature
gamma	-8E-5 kg/(s^2·K)	Temperature derivative
rho1	760 kg/m^2	Fluid density
mu1	4.94E-4 Pa·s	Dynamic viscosity
k1	0.1 W/(M·K)	Thermal conductivity
Cp1	2090 J/(kg·K)	Heat capacity
alphap1	0.0013 1/K	Thermal expansion coefficient
T-ref	273.15 K	Reference temperature

Для вирішення задачі розрахунку термогравітаційної конвекції користуються наближенням Бусінеска. Створюється графіки ізотерм, а також створюється поле швидкості та поле температури Δ Т. Спостерігаються зміни структури перебігу та розподілу температури за різних значень різниці температур між двома стінками. Якщо різниця температур між нагрітою та холодною стінкою становить ΔT=0,001 К, спостерігаються досить слабкі зміни та низькі швидкості (рис 7).

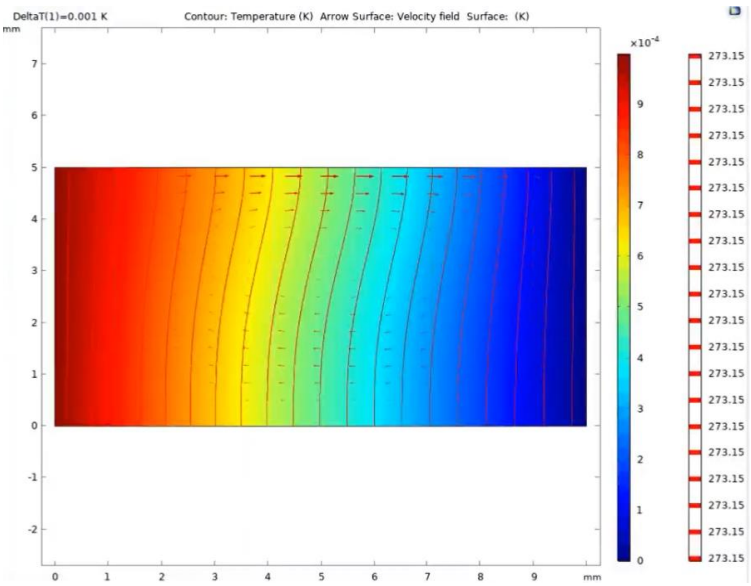


Рис. 7. Графік ізотерм при ΔT=0,001 К

При збільшенні температури ΔT=2 К (рис. 8) – структура поля перебудовується, оскільки істотну роль починає відігравати вільна конвекція, зумовлена зокрема капілярним ефектом.

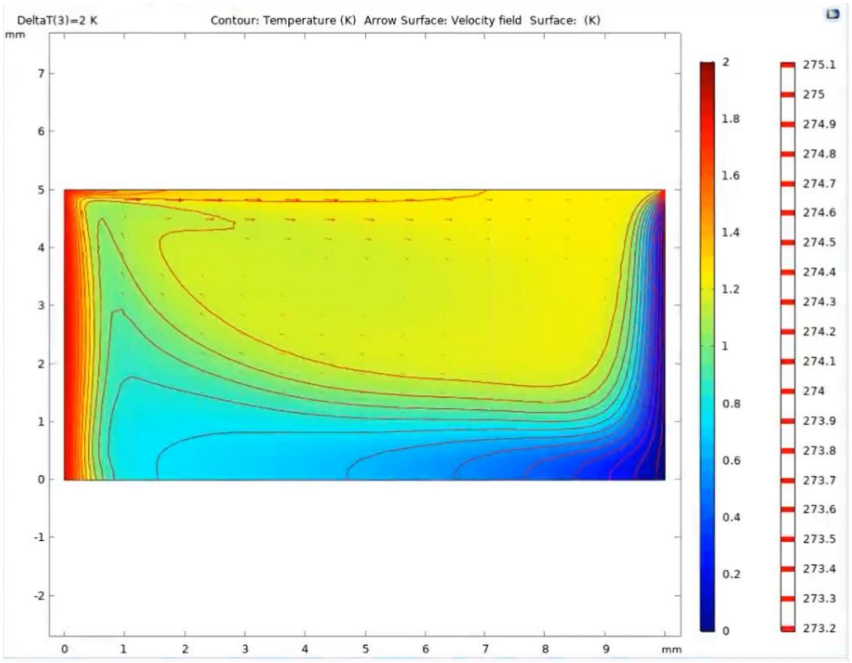


Рис. 8. Графік ізотерм при ΔT=2 К

1.2. Роль тепломасопереносу при отриманні сучасних матеріалів

1.2.1. Основні технології виготовлення та обробки матеріалів

Деякі з виробничих процесів були згадані у вступі, щоб вказати на важливість теплового транспорту та необхідність цілеспрямованих досліджень у цій області. Але в цілому, сфера обробки матеріалів є досить

обширною. Наведемо перелік найпоширеніших традиційних технологій виробництва або обробки матеріалів, у яких тепло- і масообмін, а також пов'язаний з ним потік рідини, має особливе значення [1].

До традиційних виробничих процесів можна віднести наступні:

- Термічна обробка: відпал, загартування, обробка поверхні
- Лиття: лиття в форму, безперервне лиття
- Формування: гаряча прокатка, волочіння дроту, формування металу, екструзія, кування
- З’єднання: зварювання, пайка, зварювання, вибухове з’єднання на основі епоксидних смол
- Обробка скла: видування скла, формування, відпал
- Хімічна обробка: варіння, сушка, висушування, запікання
- Покриття: напилення, полімерне покриття
- У газовому полум'ї: нагрівання, різання, зварювання
- Механічна обробка: різання, шліфування, свердління.

Передача тепла є надзвичайно важливою в усіх перерахованих вище виробничих процесах, включаючи механічну обробку, де контрольоване відведення тепла для підтримки рівня температури є основною проблемою. На рис. 1 показані ілюстративні ескізи кількох із цих процесів. До них належать лиття в прес-форму, полімерна шнекова екструзія, пайка, безперервне лиття та екструзія металу.

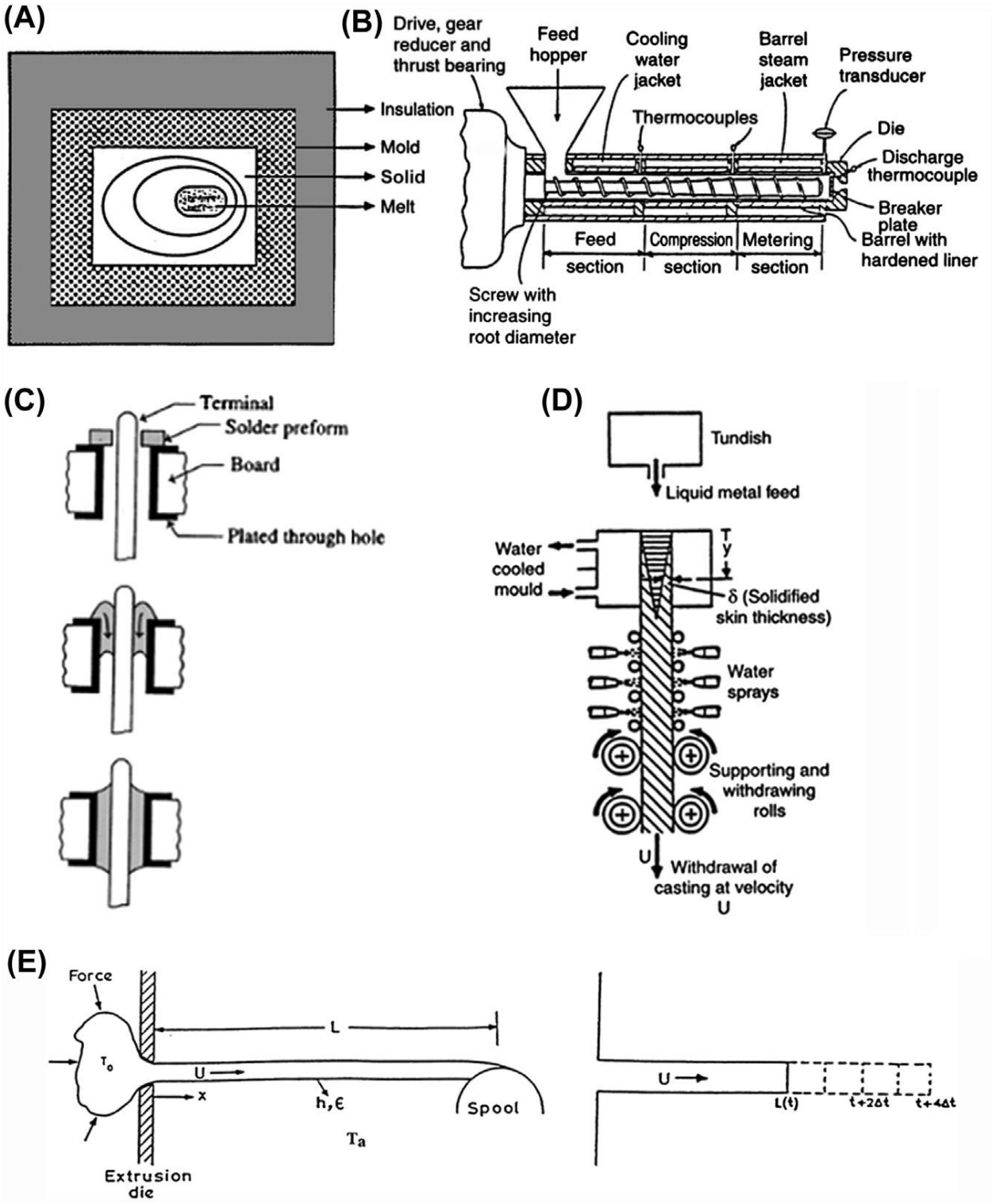


Рис. 9. Схеми кількох традиційних виробничих процесів, які включають значні термічні ефекти. (A) лиття в прес-форму; (B) одношнекова екструзія полімеру; (C) утворення паяного з'єднання; (D) безперервне лиття; (E) Процес екструзії для нагрітого матеріалу [1].

Формування, показане на рис. 9A, передбачає заливання рідкого розплаву у форму, яка є замкнутою зоною заданої форми та розмірів. Процес

затвердіння включає границю розділу рідина/тверде тіло, яка переміщується з часом, причому її форма та залежне від часу розташування визначаються процесами теплопередачі в прес-формі, поки вся рідина не затвердіє. Форма розроблена з урахуванням зміни густини при затвердінні, матеріалу, необхідного для подальшої обробки, та вирішення інших практичних питань. Процеси теплопередачі, які включають рівні температури, швидкості транспорту, властивості матеріалу, а також геометрію та розміри системи, можуть використовуватися для контролю швидкості застигання та важливих характеристик виливка. Протягом багатьох років лиття було одним із найбільш широко використовуваних виробничих процесів.

Полімерна шнекова екструзія - це процес, у якому такі матеріали, як пластмаси, розплавляються або розм'якшуються і пропускаються через відповідну матрицю для отримання специфічних форм і розмірів. Одношнековий екструдер показаний на рис. 9B. Тиск підвищується за рахунок руху гвинта і звуження прохідного отвору у матриці. Екструзія широко використовується для виробництва полімерів і харчових продуктів. Її також застосовують для подачі розплавленого або розм’якшеного полімеру в систему лиття під тиском.

Процес пайки на рис. 9C показує потік попередньо сформованого припою, що постачається у формі бублика, який нагрівають і розплавляють. Завдяки силам поверхневого натягу, поряд із силами тяжіння та в’язкості, він тече і утворює з’єднання, як видно з рис. 9C, між штифтом або клемою та наскрізним отвором на друкованій платі. Ефект поверхневого натягу є особливо важливим через невеликий зазор між клемою та отвором. Як тільки утворюється з’єднання, воно охолоджується за рахунок теплопередачі, поки не затвердіє і не утворить повноцінне паяне з’єднання. Ця технологія свого часу викликала особливий інтерес при виготовленні великих електронних плат.

Безперервне лиття, яке включає затвердіння рідини над, по суті, нерухомою поверхнею розділу в матеріалі, що безперервно рухається,

показано на рис. 9D. Воно широко використовується у виробництві металевих і сплавних листів і прутів.

Аналогічно, процес екструзії металу, показаний на рис. 9E, включає матеріал, що безперервно рухається, оскільки він піддається термічній обробці внаслідок нагрівання або охолодження. Гаряча прокатка, яка застосовується при температурах вище температури рекристалізації матеріалу, і холодна прокатка при температурах нижче цього рівня також є подібними системами безперервної термічної обробки. Матеріал, що рухається, може бути екструдований або зменшений у розмірах, коли він проходить через валки при відповідних рівнях температури, що може вимагати нагрівання для гарячої прокатки та охолодження для холодної. Це також досить поширений процес, який використовується у виробництві листів і стрижнів, наприклад, в автомобільній та кабельній промисловості.

Крім традиційних, багато інших методів виробництва або обробки матеріалів були розроблені протягом останніх років завдяки отриманню нових матеріалів і появі багатьох нових областей для їх застосування. До новітніх методів обробки матеріалів можна віднести наступні:

- Обробка полімерів: екструзія, лиття під тиском, термоформування
- Реактивна переробка: харчова переробка, виробництво гуми
- Порошкова обробка: порошкове осадження, спікання, напилення, кераміка
- Виготовлення напівпровідникових приладів: вирощування кристалів, нанесення епітаксійного шару
- Отримання оптичних матеріалів: оптичні волокна, кремнеземне скло, оптичні пристрої CVD: GaN, TiN, GaAs, SiC, селективні поверхні
- Лазерна обробка: лазерний нагрів, різання, зварювання
- Лиття сплавів: спеціалізовані сплави, мікро/макро сегрегація
- Швидке створення прототипів: 3D-друк, форма майже чиста, стереолітографія, адитивне виробництво
- Покриття: термонапилення, полімерне покриття

- Обробка композитних матеріалів: металокерамічні композити, армовані пластмаси
- Виготовлення мікро- та нанорозмірних матеріалів і пристроїв
- Інші: ультразвукова та електрохімічна обробка, різання рідинним струменем, мікрогравітаційна обробка.

На рис. 9 показана схема деяких з цих процесів. До них належать витягування оптичного волокна, вирощування кристалів методом Чохральського, CVD для виготовлення тонких плівок, двошнекова екструзія для полімерів і реакційно придатних матеріалів, таких як харчові продукти.

При волочінні оптичного волокна спеціально виготовлена заготовка з кремнеземного скла нагрівається і витягується у формі волокна. Волокно охолоджують і покривають, як правило, полімером, перш ніж згортати в котушку.

При вирощуванні кристалів методом Чохральського розплавленому матеріалу, такому як кремній, дозволяють застигати на міжфазній поверхні в процесі витягування затравкового кристалу, в результаті чого утворюється чистий кристал, з якого виготовляються електронні пристрої. Цей процес був одним з основних кроків у загальному виготовленні електронних чіпів.

CVD (chemical vapor deposition - хімічне осадження з парової фази) використовується для отримання високоякісних тонких плівок, з яких виготовляють напівпровідникові прилади, або для покриття поверхонь. Реакційноздатні гази подаються в реактор разом з газами-носіями, і реакції, що виникають в газовій фазі, а також на поверхні призводять до осадження плівки, яка з часом росте і дає бажану тонку плівку.

Двошнекова екструзія стала важливою в останні кілька десятиліть головним чином через чудові характеристики змішування, які призводять до більш однорідних продуктів. Це особливо привабливо при екструзії реактивних матеріали, таких як крохмаль, борошно та інші харчові матеріали. Були розроблені різні конфігурації двошнекових екструдерів.

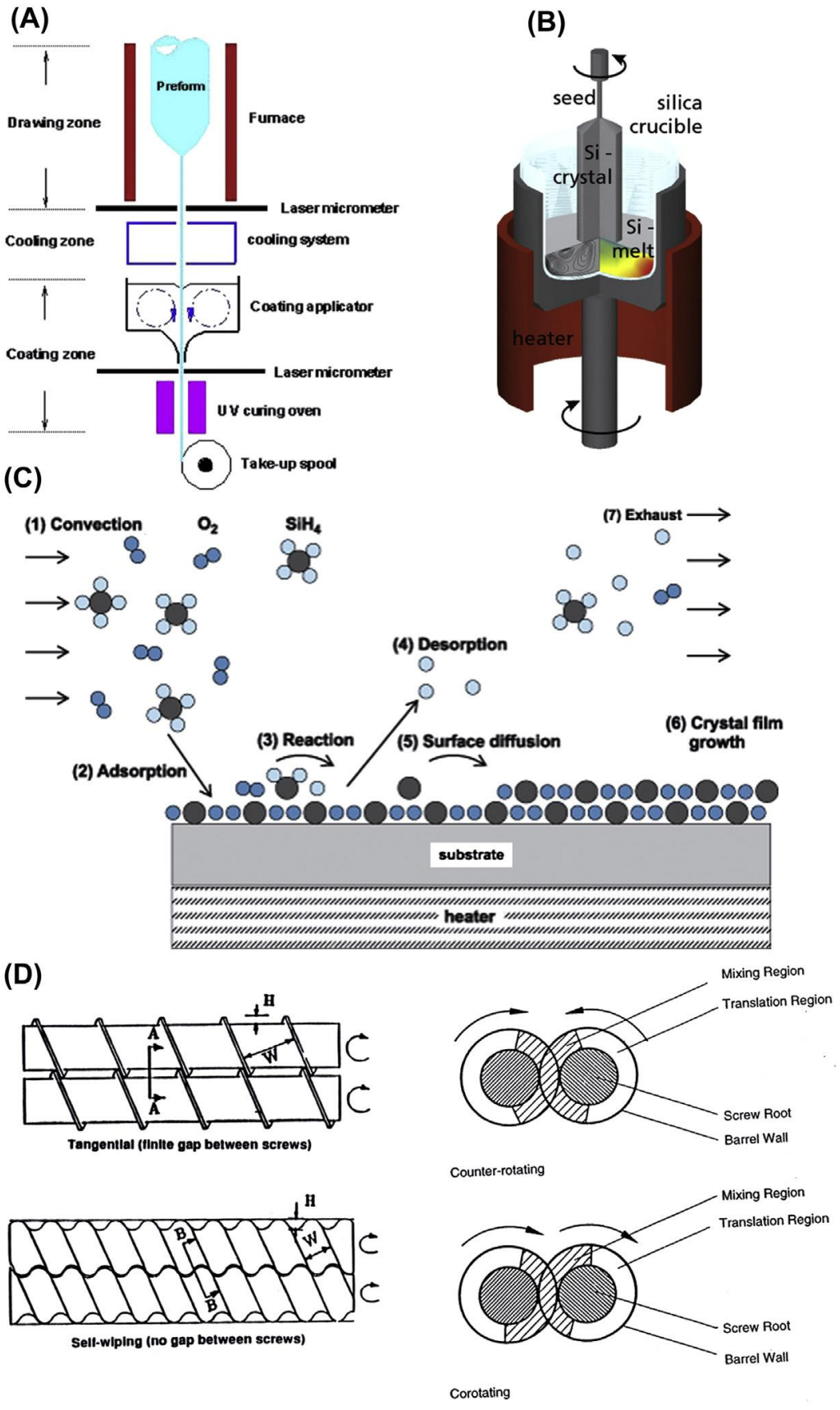


Рис. 10. Схеми новітніх систем обробки матеріалів. (A) креслення оптичного волокна; (B) вирощування кристалів методом Чохральського; (C) хімічне осадження з пари; (D) двошнекова екструзія [1].

Особливо важливим для екструзії харчових продуктів є синхронний самовитираючий профіль, в якому один гвинт витирає поверхню іншого гвинта, таким чином зменшуючи ймовірність застрягання їжі та її псування з часом.

У всіх названих процесах якість і характеристики кінцевого продукту, а також швидкість його виготовлення дуже залежать від характеру тепло- і масообміну. У зв'язку з цим необхідні детальні аналітичні/чисельні та експериментальні дослідження з метою отримання швидкостей тепло- та масообміну в залежності від місця, часу, температури, витрат матеріалу, тиску та інших змінних для визначення конструкції системи та умов експлуатації, які призведуть до бажаної або оптимальної якості і характеристики продукції, а також високих темпів виробництва. Вибір умов роботи для бажаного виходу є оберненою задачею, яка, як правило, досить складна і часто не має єдиного рішення.

З практичної точки зору на характеристики та якість продукту, наприклад, впливають розподіли температури, швидкість виробництва визначається швидкістю теплопередачі, а доцільність може бути визначена потоком матеріалу та обмеженнями на температуру, тиск і напругу. Ефективність та екологічний ефект визначаються постачанням енергії та тепловтратами. Витрати, очевидно, пов'язані з темпами виробництва, крім операційних і капітальних витрат. Невизначеності впливають на остаточний дизайн та умови експлуатації. Краще кількісне розуміння досліджуваних процесів може призвести до створення нових продуктів і вдосконалених існуючих технологій.

1.2.2. Конвекційні ефекти при виробництві матеріалів

Існує кілька процесів, де потоки, викликані вільною конвекцією (плавучістю), утворюються через різниці температури або концентрації. Ці потоки, якщо вони значні, можуть вплинути на швидкість виробництва, а також на якість продукту. Такі процеси, як лиття, вирощування кристалів,

зварювання та пайка, включають потоки в розплаві, які можуть вплинути на межу розділу між твердим тілом і рідиною. Це, у свою чергу, може вплинути на характеристики продукту та швидкість застигання. Аналогічно, потік у CVD-реакторі важливий для процесу осадження, і, якщо ефекти плавучості через нагрітий рецептор є значними, вони можуть вплинути на рівномірність і швидкість осадження. Тому в таких процесах до рівняння імпульсу необхідно включати член плавучості.

Термін плавучості отримують з урахуванням сили, що діє на тіло, наприклад сили тяжіння, і гідростатичного тиску. Співвідношення доданків тиску та сили тіла в рівнянні імпульсу дає силу виштовхувальної сили та член, відомий як член тиску руху, який представляє тиск через течію [1]. Наближення Буссінеска, які нехтують зміною густини в рівнянні безперервності і припускають лінійну зміну густини в залежності від температури або концентрації, застосовні для відносно невеликих різниць температури або концентрації. Для теплового випадку, якщо використовуються наближення Буссінеска, можна отримати наступне рівняння:

$$\overline{F} - \nabla p = -\overline{e}g\rho\beta(T - T_a) - \nabla p_d$$

Тут p_d - тиск руху, викликаний потоком. Отримана таким чином сила плавучості призводить до числа Грасгофа $Gr = gb(T-T_a)L^3/\nu^2$, яке представляє відношення сили виштовхування до сили в'язкості. Якщо різниця в температурі або концентрації велика, ці наближення не застосовуються. Це часто трапляється при обробці матеріалів. Потім ефект змінної густини враховується в рівнянні безперервності, а фактичні різниці густини використовують для отримання виштовхувальної сили. Доданок, пов'язаний з плавучістю, поєднує потік з рівнянням енергії, і обидва вони повинні розв'язуватися одночасно, на відміну від звичайних задач примусової конвекції, де потік часто не залежить від розподілу температури.

1.2.3. Отримання кристалів

Конвекція (від лат. conectio - подача) - масообмін в результаті руху суцільного середовища (газу, рідини) може відігравати як позитивну роль, наприклад, при отриманні кристалів у виробничих об’ємах, так і негативну, коли є необхідність отримання кристалів високої чистоти і стехіометрії, наприклад, для фундаментальних досліджень. В залежності від причин, що її породжують при вирощуванні кристалів мають справу переважно з такими видами конвекції, як вільна, примусова та капілярна конвекція.

Вільна (природна) конвекція виникає під дією архімедових сил у полі сили тяжіння, якщо в певних точках середовища є неоднорідності густини, що виникають в результаті різниці температур або концентрацій домішок в рідині або газі. Прикладом вільної конвекції є рух повітря у приміщенні за наявності опалювального приладу (радіатора чи печі). З підвищенням температури густина газів зменшується і нагріте повітря піднімається вгору, де займає місце холоднішого повітря, що опускається в іншу частину приміщення. В результаті у приміщенні розвивається вихровий рух повітря. Вільна конвекція відіграє важливу роль як у техніці, так і в природі, вона визначає вертикальний рух повітряних мас в атмосфері та водних мас у морях та океанах.

Вимушена конвекція викликається зовнішнім механічним впливом на середовище. Прикладами вимушеної конвекції є рух повітря в приміщенні під дією вентилятора, перебіг рідини в трубі під дією гідронасоса і т. д. При русі тіла в нерухомому середовищі відносний рух середовища в системі координат, пов'язаної з тілом, також є окремим випадком вимушеної конвекції, при цьому моделюється вимушена конвекція, пов'язана з рухом тіл із великими швидкостями у атмосфері. в аеродинамічних трубах, де відтворюється обтікання стаціонарних моделей потоком повітря.

Капілярна конвекція виникає в об'ємах рідини із вільною поверхнею, коли вздовж цієї поверхні виникають перепади поверхневого натягу. Найчастішою причиною появи таких перепадів є зміна температури вздовж вільної поверхні (термокапілярна конвекція), іншою можливою причиною є

наявність у рідині домішки ПАР зі змінною концентрацією. Інтенсивність капілярної конвекції дуже мала. За нормальних умов вона, як правило, незначна на фоні вимушеної чи вільної конвекції. Однак у космічній техніці, за умов вільного польоту поза атмосферою, інтенсивність вільної конвекції. стає дуже незначною через невагомість. Але саме за рахунок капілярної конвекції в посудинах з рідиною можуть виникати слабкі конвективні рухи, які (як і вільні конвективні рухи, що породжуються мікрогравітацією) суттєво ускладнюють практичну реалізацію умов невагомості.

При вирощуванні кристалів з розчину умови рівноваги більше залежать від приналежності до того чи іншого з цих двох класів, ніж від природи середовища. Розглянемо ріст багатокомпонентних систем у світлі їх поділу.

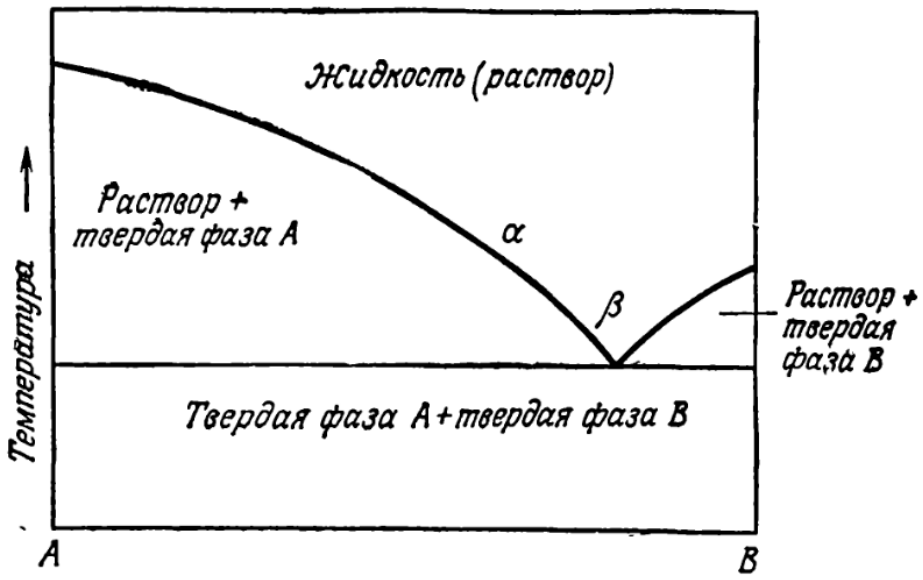


Рис. 11. Діаграма станів бінарної системи із полем росту

Коли кристали вирощують із розчину, розчинність слід вважати найважливішою характеристикою рівноваги. Якщо концентрація розчиненої речовини помірна, коли використовується розчинник і концентрації інших домішок або активаторів малі, і якщо, зрештою, розчинність розчинника в кристалі незначна, ми маємо справу з цією областю двоїстої діаграми станів, зазначеної на рис. 10 літерами А і В. Літера А на цьому графіку вказує на

культивований кристал. Діаграма рис. 11 заснована на припущенні, що А і В не утворюють жодних сполук.

Типова залежність розчинності від температури показана на рис. 12, де А та В мають ті ж значення, що й раніше. Крива розчинності показує концентрацію насиченого розчину, що знаходиться у рівновазі з твердою фазою, залежно від температури. Площа над цією кривою - це площа пересичених розчинів, тобто розчинів з концентрацією розчиненої речовини вище за рівноважну.



Рис. 12. Крива зміни розчинності в залежності від температури

Пересичення Δs визначається у вигляді різниці $c - s_{рівн}$, де c – справжня концентрація, а $s_{рівн}$ – рівноважна розчинність. Пересичені розчини нестабільні, і коли пересичення досить велике, розчинена речовина випадає в осад або утворює спонтанні зародки в розчині або на стінках посудини. Якщо в розчин ввести шматочок кристала розчиненої речовини (затравний кристал), то навіть при незначному пересиченні на ньому почне осаджуватися надлишок розчиненої речовини доти, доки концентрація не зменшиться до концентрації насичення. Однак без затравки чисті пересичені розчини, незважаючи на їхню термодинамічну нестійкість, іноді здатні дуже довго залишатися в стані спокою.

Процес розчинення твердої речовини А є окремим випадком хімічної рівноваги, що описується реакцією

$$A_s \leftrightarrows A_{\text{раствор}}$$

з константою рівноваги

$$K = \frac{[a]_{\text{равн}}}{[a]_{s(\text{равн})}},$$

де $[a]_{\text{равн}}$ є рівноважна активність в умовах насичення розчину, а $[a]_{\text{равн}}$- рівноважна активність твердої фази.

Зазвичай вибирають стандартний стан, щоб активність твердої речовини дорівнювала одиниці; тоді

$$K = [a]_{\text{равн}}.$$

Концентрація може бути виражена у різних одиницях; Для зручності вибираємо мольні частини, тому що в цьому випадку рівняння можна поширити на системи з декількома компонентами.

Активність компоненти a_i пов'язана із співвідношенням його молярних часток

$$\alpha_i = \mu_i X_{i,}$$

де μ_i – коефіцієнт активності. Ця компонента підпорядковується закону Рауля, якщо коефіцієнт активності дорівнює одиниці. Якщо коефіцієнт активності відмінний від одиниці, але залишається постійним, то компонента підпорядковується закону Генрі.

В ідеальних розчинах розчинник та розчинена речовина підпорядковуються закону Рауля. Ентальпія та об'єм розчину дорівнюють сумі ентальпій та об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Це означає, що теплота змішування та зміна об'єму при розчиненні дорівнюють нулю.

Температурна залежність розчинності виражається рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ lnK}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^{2'}},$$

яке стосовно розчинів перетворюється до виду

$$\frac{d\ ln[a]_{\text{равн}}}{dT} = -\frac{\Delta H_A \rightarrow}{RT^2}$$

де $\Delta H_A \rightarrow$ зміна парціальної молярної ентальпії розчиненої речовини А в розчиннику В. Зміна парціальної молярної ентальпії - це зміна ентальпії, яка відбувається, коли один моль чистої речовини А переходить в розчин, об'єм якого настільки великий, що його концентрація не відхиляється значно від насичення.

Розділ 2. Конвективний ефект в процесах кристалізації з розчинів

2.1. Вирощування кристалів білка пародифузійним методом

Конвекція рідини під час кристалізації білка відіграє важливу роль у визначенні швидкості росту та якості кристалів. Кристали, вирощені за умов зниженого потоку, дають кристал найвищої якості. Отже, регулювання сили потоку рідини дуже важливе для процесу росту кристалів. Розглянемо новий спосіб придушення сили течії за допомогою ефекту утримування дифузії парів - метод кристалізації білка, при якому кристал вирощується всередині краплі, що випаровується [2]. Дослідження потоку проводиться за чотирьох різних умов локалізації вивчення ефекту локалізації. Течія всередині краплі викликана природним випаром конвекції, яке вимірюється методом мікро-PIV. Градієнт концентрації, створюваний навколо кристала, що росте, індукує плавучість потоку навколо кристала білка під час фази росту кристала. Швидкість випаровування з краплі та сила потоку всередині краплі пригнічуються за рахунок збільшення утримування. Кристалізація білків відіграє важливу роль у структурній біології, очищенні білків, доставці ліків і т. д. Для рентгеноструктурних досліджень білкових молекул потрібен кристал кращої якості, що важливо для розуміння функції білка. Багато факторів впливають на процес кристалізації. Конвекція рідини в розчині, в якому ростуть кристали, істотно впливає на швидкість росту кристалів і якість кристалів. Крім того, рідинна конвекція розплавленого металу відіграє важливу роль у кристалізації металу в процесі затвердіння. Великий конвективний потік при вирощуванні кристалів білка негативно впливає на

якість кристалів. Більший кристал і впорядкована кристалічна структура без домішок вважається кристалом вищої якості, що необхідно для рентгеноструктурного аналізу. Більша конвекція рідини збільшує швидкість зростання кристалів через збільшення подачі розчиненої речовини на поверхню розділу, але більш висока конвекція рідини призводить до включення домішок у поверхню кристала. Домішки можуть виходити від джерела білка або від речовин, що осаджують, присутніх в розчині. Дифузійне перенесення розчинених речовин - найкращий спосіб вибірково поглинати білкові молекули на поверхні кристала та відфільтровувати домішки. Сила швидкості рідини впливає на розмір кристала і кількість кристалів. Збільшення сили потоку збільшує зародок і кількість кристалів. Менша конвекція рідини призводить до кращої якості кристалів та меншого вмісту домішок. Кристал, вирощений в умовах мікрогравітації, дає кристал кращої якості через зменшення конвективного потоку. У космічному середовищі було проведено безліч експериментів щодо вирощування кристалів білка в умовах зниженої гравітації.

Для управління потоком використовувалися багато методів, зокрема придушення конвекційного потоку, щоб отримати кристал кращої якості [3-6]. До них прикладалися різні зовнішні сили, щоб контролювати конвекцію рідини. Застосування електричного поля може впливати на процеси зародження та росту кристалів. Магнітне поле використовувалося багатьма дослідниками для управління силою тяжіння, що зрештою зменшує конвекцію, викликану плавучістю під час кристалізації білка. Конвекцію рідини можна заглушити, зупинити і навіть повернути назад, застосувавши магнітне поле. Nakamura та ін. вивчали ріст кристалів білка за наявності високого градієнта магнітного поля та отримали кристал покращеної якості. Запропонували спосіб отримання високоякісного кристала, вирощеного без конвекції, у вільному середовищі. Вони виростили кристал на стелі ростової комірки при періодичній кристалізації, що обмежує дифузію для умов росту кристалів. У тому методі гравітація пригнічує конвекцію. Отже, зниження

сили течії при кристалізації білка завжди залишається важливим аспектом для багатьох дослідників.

Розглянемо процес кристалізації білка, що відбувався в експерименті, виконаному методом сидячої краплі. У цьому методі крапля розміщується на гідрофобному покривному склі, що оточене резервуарним розчином, як показано на рис. 13(a). Ефект утримання вивчали шляхом затискання краплі між двома гідрофобними покривними стеклами, як показано на рис. 13(b). Крапля утворює рідкий місток у просторі між двома покривними стеклами. Два покривні стекла обмежують процес випаровування краплі. Цей процес кристалізації називається процесом сендвіч-краплі. Потім умови обмеження кристалізації білка регулювали, регулюючи висоту стелі (верхньої кришки) під покривним склом. Білковий розчин готували розчиненням білкового лізоциму в деіонізованій воді. Концентрацію білкового розчину підтримували лише на рівні 70 мг/мл. Тут використовується білок лізоцим. порошок, одержаний від Sigma Aldrich., для приготування розчину використовували воду. Резервуарний вміст було приготовлено шляхом змішування 250 мкл водного розчину NaCl (30% об./об.), 100 мкл буферного розчину (0,1 М водний розчин ацетату натрію з pH 4,5), 428 мкл водного розчину етилгліколю (70% об ./об.) та 222 мкл води.

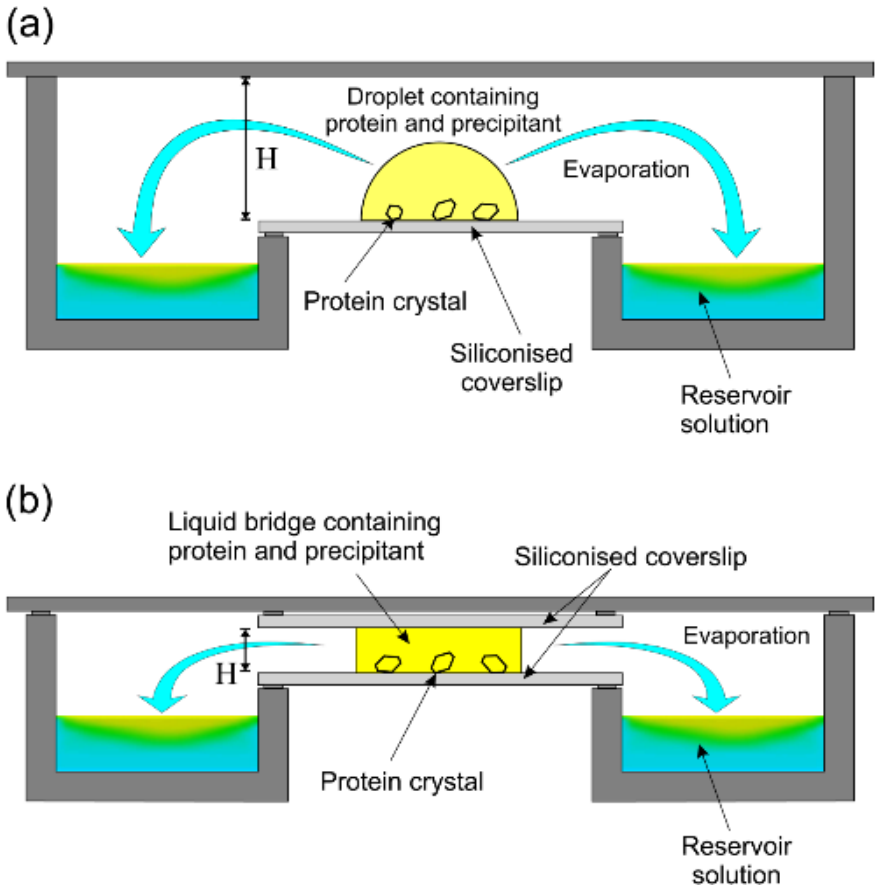


Рис. 13. Схема камери вирощування кристалів: (а) метод сидячої краплі кристалізації білка, (б) сендвіч краплинний метод кристалізації білків (з утриманням). Обмеження варіюється за рахунок зміни висоти (H) стелі від нижньої підкладки [2].

Крапля об'ємом 2 мкл, що містить розчин білка і резервуарний розчин у співвідношенні 7:3 розміщувалася між двома покривними стеклами з силіконізованого скла. Ефект утримання вивчався помістивши краплю між двома покривними стеклами. Силіконізоване покривне скло веде себе як гідрофобна поверхня. Висота рідкого містка (H), утвореного між двома покривними стеклами, становить приблизно 500 мкм. Рідинний місток має циліндричну форму діаметром (D) 2,25 мм.

Утворений рідкий міст між двома покривними стеклами знаходився в кристалізаційній камері, що містила резервуарний розчин рис. 13(б). Результати досягнення методу сендвіч-краплі кристалізації білка порівнювали з методом сидячої краплі кристалізації білка рис. 13(а), щоб зрозуміти вплив обмеження на потік. Об’єм краплі залишався таким самим, як у краплеподібному методі кристалізації білків. Напівсферична крапля без

утримання утворює контактну лінію діаметром 2,03 мм. У разі методу сидячої краплі кристалічного білка, верхня поверхня підкладки не торкається крапельки.

Дві різні конфігурації для способу сидячої краплі і дві конфігурації для способу сендвіч-краплі білка використовувалися для вивчення впливу утримання на динаміку потоку. Умови вмісту змінювалися шляхом зміни відстані між двома поверхнями підкладки.

Висоту стелі покривного скла зберігали на рівні 8000 мкм та 4000 мкм для двох конфігурацій утримання методом сидячої краплі. Відстань між двома покривними склом залишалася рівною 500 мкм і 350 мкм для двох конфігурацій утримання методом «сендвіч-краплі». Внутрішнє середовище кристалізаційної камери було повністю ізольованим від навколишнього оточення. Кристалізацію проводили при кімнатній температурі 20°C та відносній вологості 60+5%. Вулична вологість не впливає на явища, т.к. камера герметична зовні.

Камера для вирощування кристалів була виготовлена такої форми, що зображення всередині краплі можна легко зробити за допомогою конфокального мікроскопа. Камера для вирощування кристалів знаходилася на стадії конфокального мікроскопа, як показано на рис. 14. Зображення всередині краплі було проведено через нижню поверхню скла, як показано на на рис. 14. Швидкість рідини всередині краплі вимірювалася методом мікро-PIV. Сферичні частинки полістиролу з флуоресцентною міткою (Invitrogen Ltd) діаметром 2 мкм змішували з розчином краплі в якості індикаторних частинок для вимірювання PIV. Затравна концентрація цих трасуючих частинок підтримувалася при 0,02% об./відсот.

Наявність у розчині затравних частинок здійснювала мінімальний вплив на кристалізацію білка. Флуоресцентні затравні частинки збуджувалися за допомогою лазерного випромінювання з довжиною хвилі 488 нм від газового лазера Ar-Ion, що присутній у конфокальному мікроскопі. Випромінювання флуоресцентних трасуючих частинок було захоплено конфокальним мікроскопом із ФЕУ. Реконструкція зображення

конфокального мікроскопу здійснюється точковим скануванням об'єкта сканером. Зображення було знято з часовим інтервалом 3 с.

Розмір кожного зображення був встановлений рівним 512×512 пікселів, і кожне зображення має поле зору 2:39 2:39мм2.

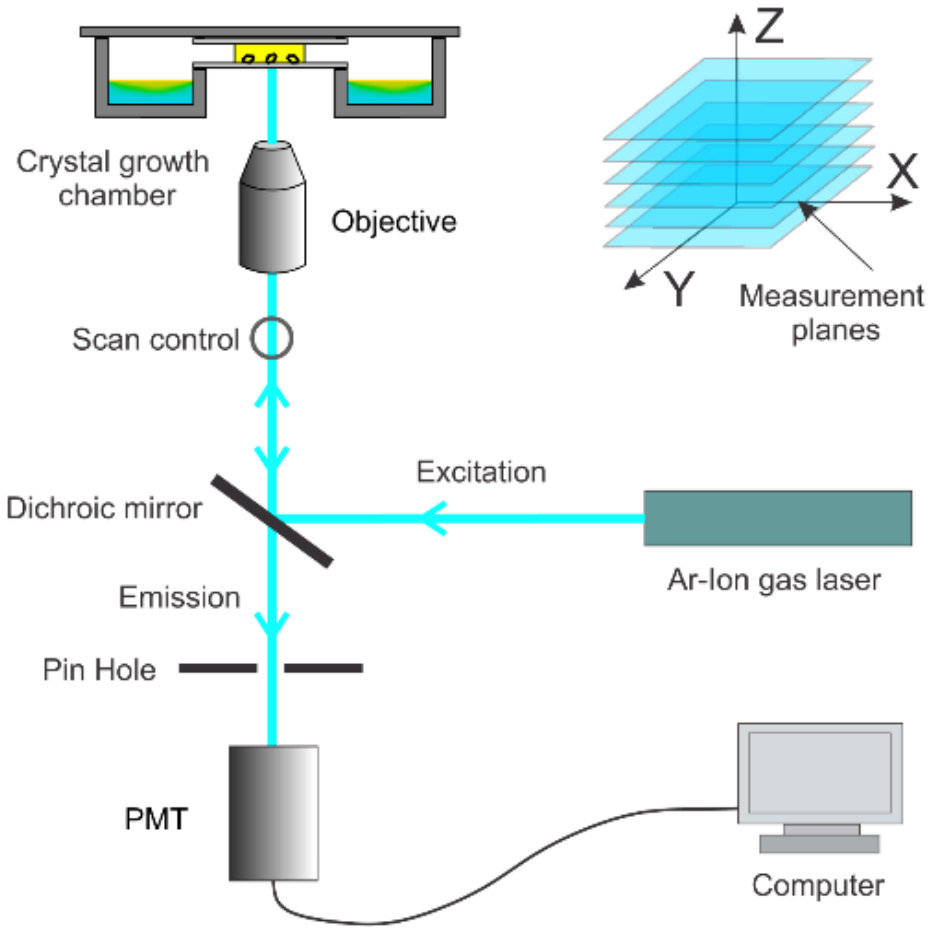


Рис. 14. Експериментальна установка для дослідження рідини методом рідинного містка під час кристалізації білка [2].

Вимірювання швидкості рідини всередині краплі затиснутої між двома покривними стеклами, проводили в різні моменти часу росту білкових кристалів для вивчення динамічної природи картини течії на різних стадіях росту кристалів. Було вивчено ефект утримання потоку, викликаного випаром для різних геометрій на початковій стадії росту кристала, коли в потоці переважає випаровування, спричинене природною конвекцією.

В роботі було виявлено вплив утримання на гідродинаміку краплі під час кристалізації білка. Потім сила потоку рідини всередині краплі

порівнюється за різних умов обмеження. Досліджена гідродинаміка краплі з використанням утримання.

Течія рідини всередині краплі при кристалізації білка у присутності утримання представлена на рис 13(б), де крапля укладена між двома паралельними покривними стеклами. Вектор швидкості поля в різні моменти часу представлені послідовно на рис. 15, де векторне поле швидкості в площині X-Y, отримане вимірюванням PIV через 15 хвилин після початку кристалізації. Поле вектора швидкості показано в двох різних положеннях по осі Z. На рис. 15(а) показано векторне поле швидкості поблизу нижньої поверхні з відривом 100 мкм від нижньої поверхні. Вектор поля в цій площині показує внутрішній потік до центру рідкого містка. На рис. 15(б) показано векторне поле швидкості поблизу верхньої поверхні на відстані 400 мкм від нижньої поверхні, де потік показує зовнішній рух від центру.

Повне тривимірне поле швидкостей реконструювалося з цих двовимірних полів швидкостей у площині X – Y з використанням стаціонарного рівняння нерозривності (1).

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

Відновлене векторне поле швидкості представлене у вертикальній площині центру рідинного містка для кращої візуалізації картини течії (рис. 15).

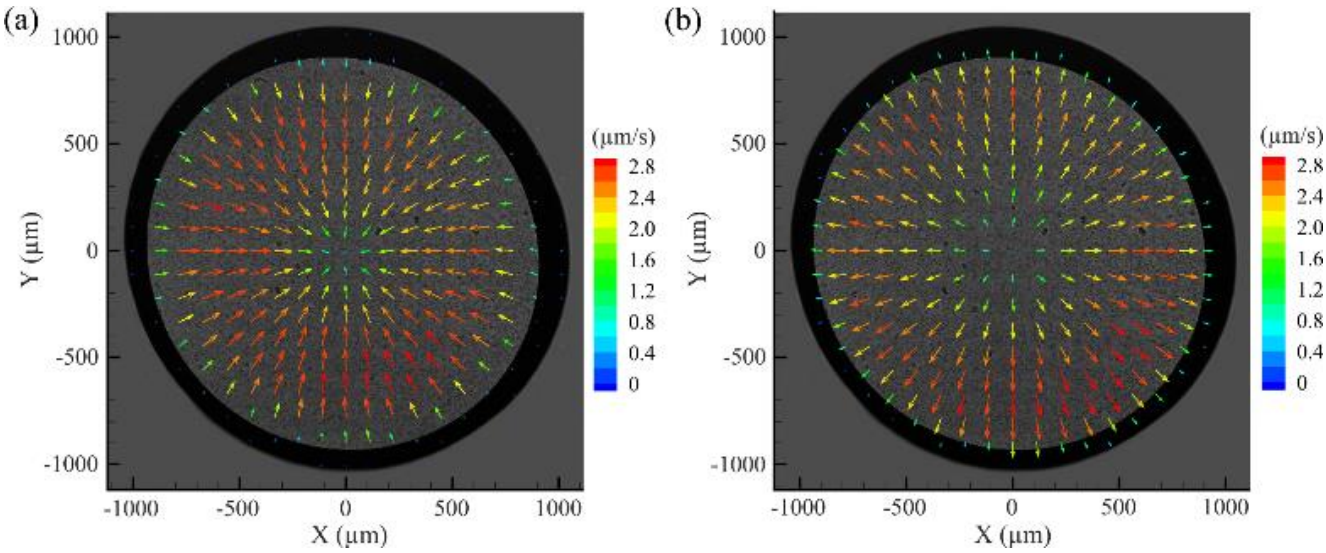


Рис. 15. Векторне поле швидкості всередині рідинного містка після 15 хв. початку процесу кристалізації при Z = 100 мкм (а) та Z = 400 мкм (б) [2].

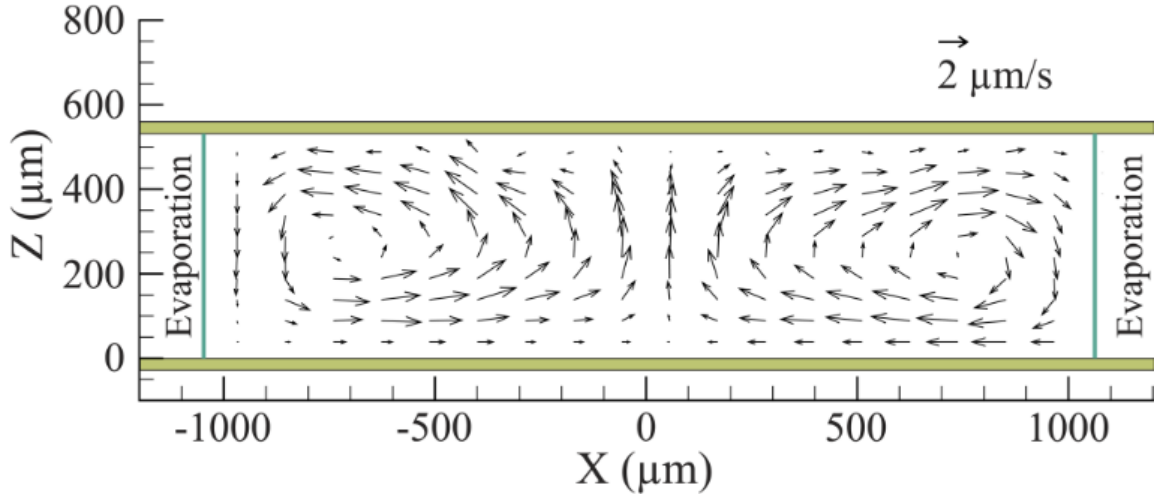


Рис. 16. Векторне поле швидкості всередині рідинного містка після 15 хв. початку процесу кристалізації при Z = 100 мкм (а) та Z = 400 мкм (б) [2].

Розчин NaCl демонструє конвекцію Релея, спричинену плавучістю усередині рідинного мосту. Нещодавні дослідження показують, що внутрішня конвекція краплі, що випаровується, або стовпа рідини з водного розчину обумовлена конвекцією Релея. У краплі чистої води конвекція всередині краплі відсутня, що свідчить про відсутність теплового ефекту в течії. Термічний і солітарний ефекти Марангоні відсутні в рідинному містку водного розчину, що випаровується. Картина потоку, отримана в даному експерименті, і картина потоку, що спостерігав Лі та інші в розчині NaCl з рідкими містками, показують аналогічну поведінку. Тому очікується, що

картина течії, що спостерігається тут, буде викликана конвекцією Релея, викликаною плавучістю. Випаровування з рідкої перемички пластового флюїду відбувається за рахунок різниці тисків парів між рідкою перемичкою і пластовим розчином. Різниця в тиску парів між рідинною перемичкою та пластовою рідиною обумовлена різною концентрацією рідин. Випаровування з поверхні розділу рідина-повітря рідинного містка збільшує концентрацію розчиненої речовини на межі випаровування. Більш висока концентрація розчиненої речовини на поверхні, що випаровується, ковзає вниз, а більш легка рідина, центр рідинного мосту, піднімається із-за плавучості, створюючи петлю циркуляції, як показано на рис. 16.

Об'єм рідинного містка показано на рис. 17 за різних моментів часу процесу. Об'єм краплі зменшується з часом і досягає постійного значення через 8 год. Швидкість випаровування від рідинного мосту розраховувалася за нахилом об'ємної кривої. Швидкість випаровування, показана на рис. 17, зменшується з часом. Процес перенесення водяної пари відбувається між краплею і резервуарним розчином. Внутрішнє середовище кристала камери росту ізольована від зовнішнього середовища. Процес перенесення пари з краплі розчину в резервуарі можна розглядати як дифузійний. Випаровування з краплі також може вважати ізотермічним, а температурний ефект за рахунок випарного охолодження можна знехтувати для менш летких рідин, таких як вода.

Випаровування з рідкого містка збільшує концентрацію розчиненої речовини на межі рідинного містка. Отже, тиск пари розчину рідкого містка зменшується за рахунок збільшення концентрації розчиненої речовини за законом Рауля. То ж перепад тиску парів між рідинним мостом та резервуаром з розчином, який є рушійною силою випаровування, зменшується з часом. Отже, випаровування з рідинного містка зменшується з часом.

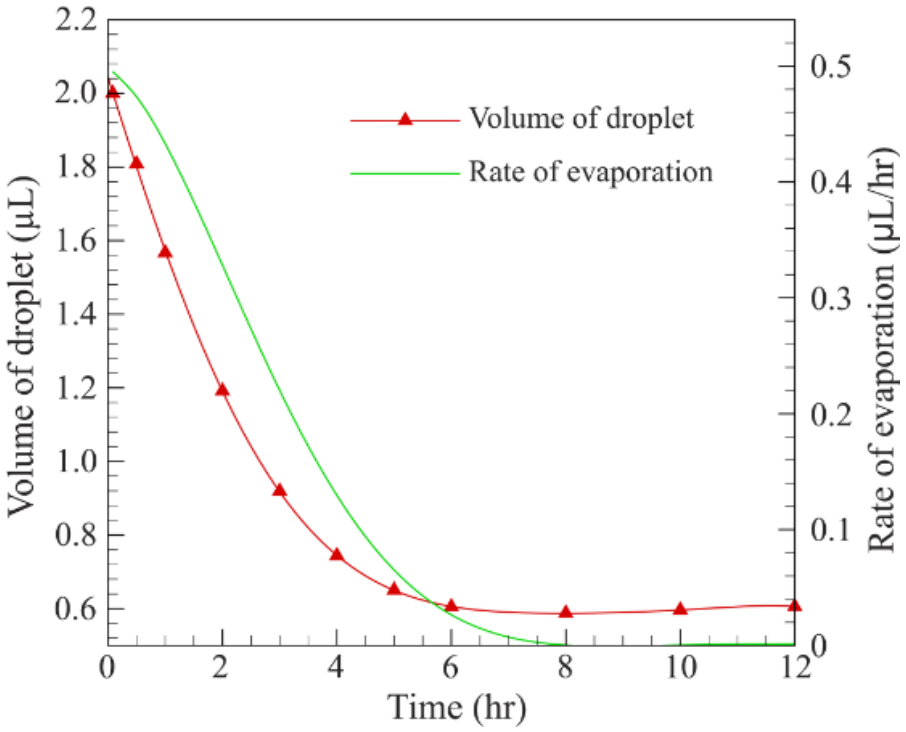


Рис. 17. Об'єм рідкого містка та швидкість випаровування у часі [2].

Зменшення швидкості випаровування призводить до зменшення витрати, що видно на рис. 18. Крім того, з часом розмір крапель зменшується, що призводить до зменшення сили потоку, оскільки ефект плавучості переважає у більшій краплі.

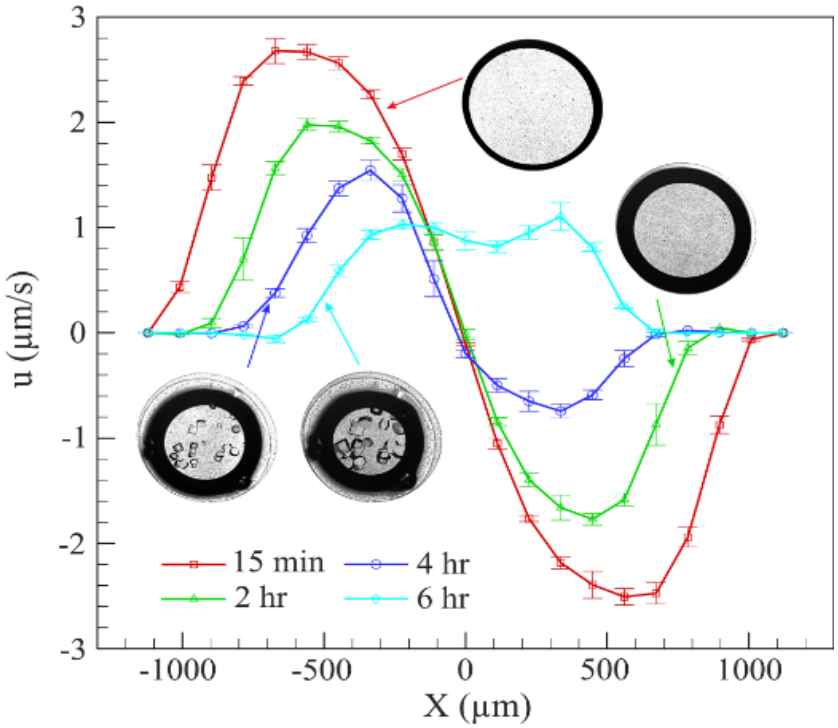


Рис. 18. X-компонента швидкості (u) при Z = 100 мкм та Y = 0 при різних час процесу кристалізації [2].

Випаровування з рідкого містка викликає рух на межі розділу рідина-повітря через усадку, спричинену втратою води.

Випаровування рідкого містка збільшує концентрацію білка, що призводить до перенасичення всередині рідкого містка. Потім спільна дія пересичення та присутніх у розчині осадників призводить до зародження кристала білка всередині рідкого містка. Кристал з часом збільшується у розмірах. Кристали починають з'являтися всередині рідкого містка через 3:00 після початку процесу кристалізації.

У міру збільшення розміру кристалів картина течії всередині рідинного містка порушується через присутність кристалів. Вектор швидкості через 4 години у присутності кристалів показано на рис. 17 на відстані 100 мкм та 400 мкм від нижньої поверхні підкладки.

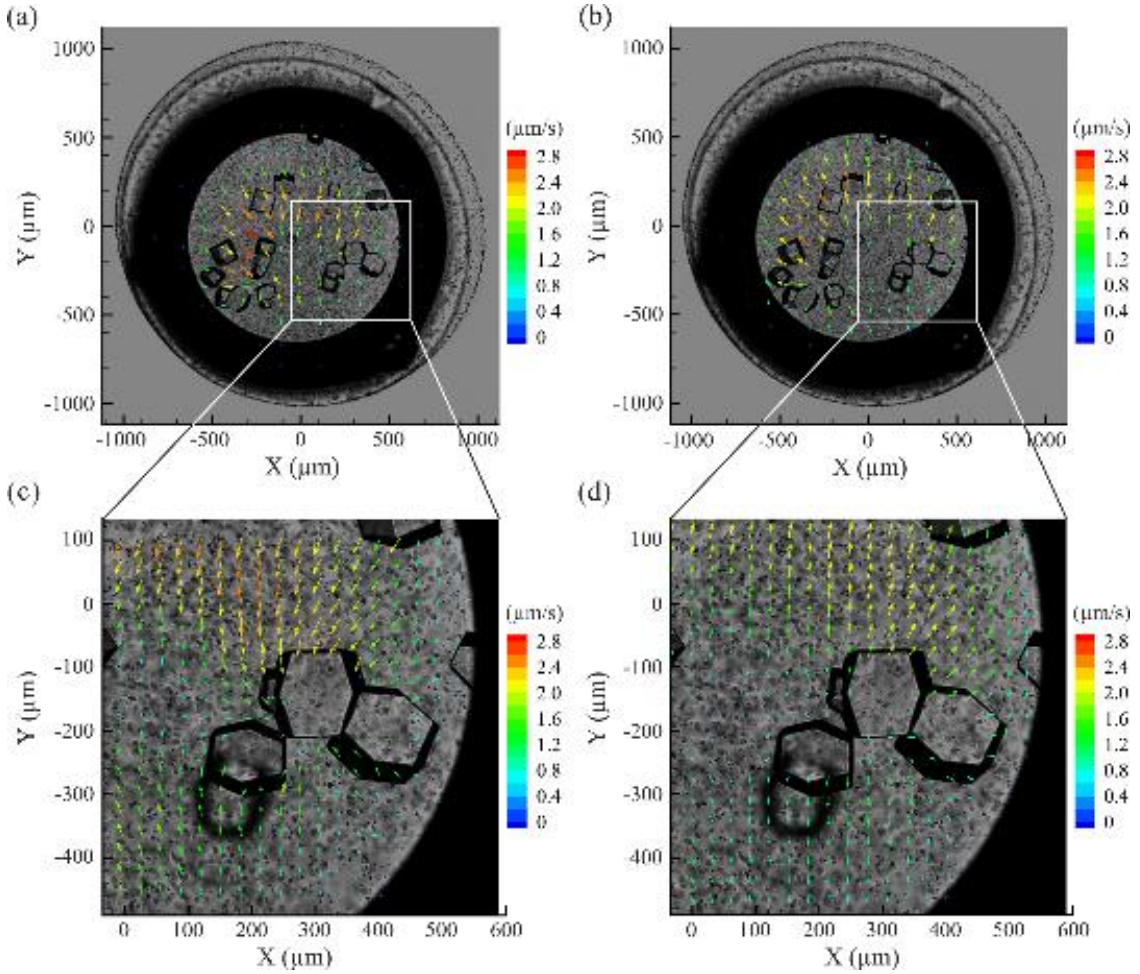


Рис. 19. Векторне поле швидкості всередині рідинного містка після 4 годин ініціювання процесу кристалізації при Z = 100 мкм (а) та Z = 400 мкм (б).

Поле швидкостей навколо кристали білка при (c) Z = 100 мкм та (d) Z = 400 мкм при більшому збільшенні [2].

Сила плинності через 4 год менше у порівнянні з силою плинності при 15 хв. на рис. 15(а) та 15(б). Це через низьку випаровуваність. На рис. 17(а) показано течію рідини до скупчення білкових кристалів, а також сліди радіальної течії. Поле швидкостей навколо кристала, що росте, через 4 години при більшому збільшенні показано на рис. 19(c) та 19(d) для кращої інтерпретації картини течії. Поле вектора швидкісті, показане на рис. 19(c), показує, що рідина рухається в бік кристалів, що ростуть, а поле вектора швидкості на рис. 17(d) показує, як рідина віддаляється від білкових кристалів. Випарний потік робить внесок у радіальний потік, а потік, викликаний плавучістю, чітко видно поблизу кристалів на збільшеному зображенні, показаному на рис. 18(c). Профіль швидкості рис. 18 показує відсутність радіального потоку, що вказує на відсутність потоку, спричиненого випаровуванням, через 6 годин.

Сила перебігу рідинного містка під час краплинного сандвіч-метода кристалізації білка (з використанням даних на рис. 13(б)) порівнюється із силою течії всередині краплі (без утримання) у разі методу кристалізації білка «сидячої краплі» (рис. 13(а)). Конвекція рідини всередині краплі води спричинена лише конвекцією Релея, спричиненою плавучістю. Отже, спостерігаємс тут картина течії обумовлена конвекцією Релея, як показано на рис. 20(б).

Детальна геометрія камери кристалізації для різних умов обмеження була представлена на рис. 12. Він показує, що збільшення обмеження знижує силу потоку всередині крапельки. Мета роботи – зменшити випаровування.

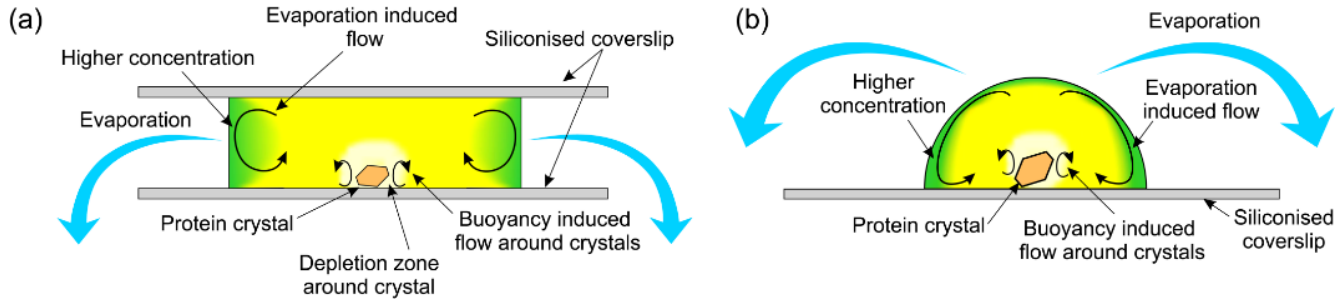


Рис. 20. Зображення конвекції рідини всередині краплі під час кристалізації білка для (а) методу сендвіч-краплі кристалізації білка та (б) методу сидячої краплі, кристалізації білка [2].

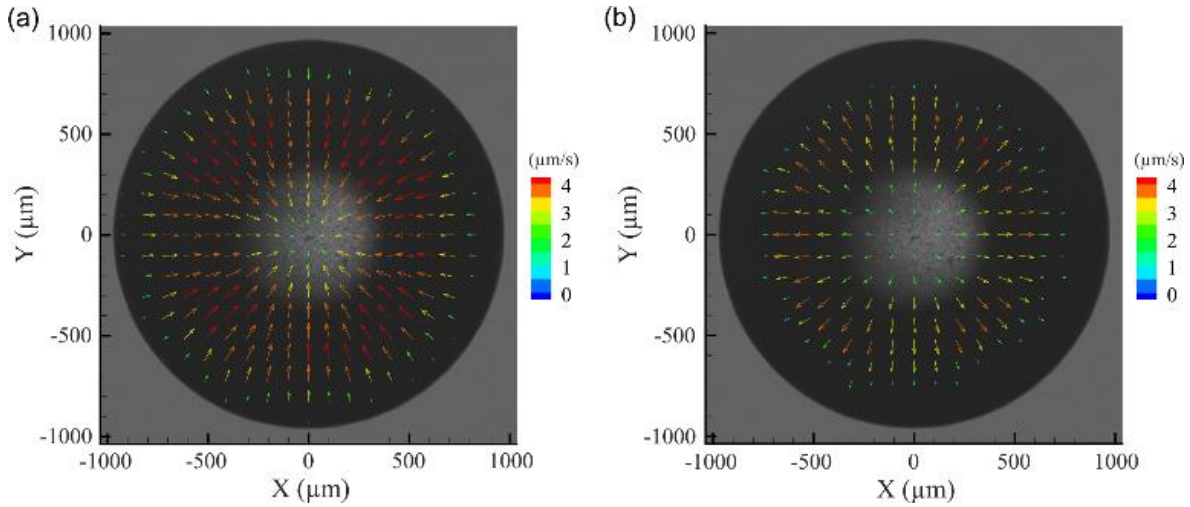


Рис. 21. Векторне поле швидкості всередині краплі у разі методу сидячої краплі після 15 хв початку процесу кристалізації при (а) Z = 100 мкм та (б) Z = 450 мкм [2].

Індукований потік є домінуючим механізмом потоку.

Конвекція, викликана випаровуванням, має більшу силу потоку. в порівнянні з силою течії, викликаної кристалами, що ростуть. Те випаровування, індуковане конвекцією Релея в передзародковій фазі, залежить від швидкості випаровування з поверхні краплі. У попередньому дослідженні було продемонстровано, що розширена стінка пригнічує випаровування.

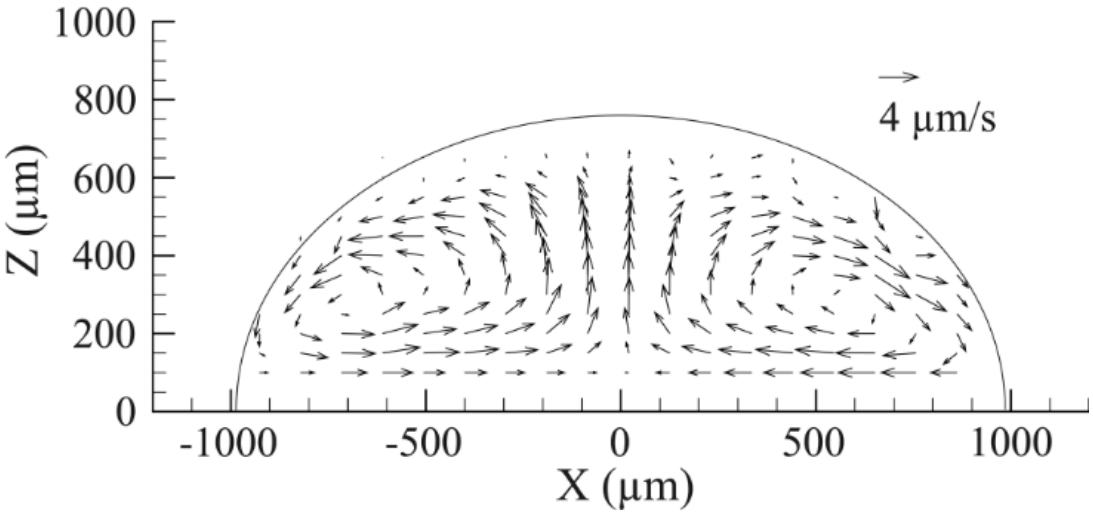


Рис. 22. Відновлене поле швидкостей усередині краплі при Y = 0 при кристалізації білка методом сидячої краплі через 15 хв після початку нагрівання [2]

Дослідження потоку випаровування та сили течії всередині водної краплі (як і дослідження Клементу і Ленга) показує, що випаровування з краплі можна налаштувати, відрегулювавши геометрію утримання. У разі кристалізації білка методом сидячої краплі поверхня випаровування залишається відкритою для випаровування без обмеження. Загальна швидкість випаровування з поверхні краплі можна визначити за формулою:

$$J = -AD\frac{\partial C}{\partial n},$$

де A – відкрита поверхня краплі, D – коефіцієнт дифузії водяної пари в повітрі, $\frac{\partial C}{\partial n}$- градієнт концентрації пари на границі рідина-повітря краплі.

Висновком є те, що за рахунок розширеної стінки каналу зменшується градієнт концентрації пари. Крім того, рідкий місток має низьку площу поверхні випаровування в порівнянні з напівсферичною краплею такого ж об'єму.

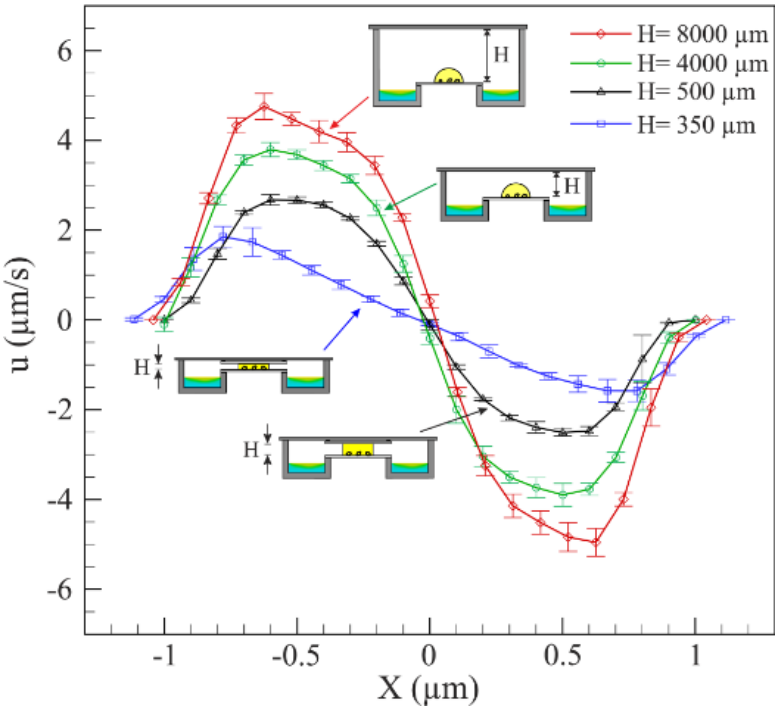


Рис. 23. Порівняння сили течії всередині краплі за різних умов обмеження [2]

Отже, площа поверхні випаровування зменшується в присутності ув'язнення, що також сприяє скороченню загальної швидкості випаровування та силі течії всередині рідини. На рис. 23 представлений профіль швидкості при чотирьох умовах. Дві умови укладання для сидячих крапель, що мають різну висоту (H) верхньої стелі підкладки. Дві інші умови утримання призначені для методу сендвіч-краплі, що має різну висоту рідинного містка.

Сила потоку може бути додатково зменшена за рахунок зменшення висоти рідкого містка, що зменшує силу, що виштовхує, за рахунок меншої висоти. Крім того, ефект утримання збільшується завдяки зменшенню висоти рідинного мосту. Зменшення висоти зменшує відкриту площу поверхні, що призводить до зменшення загального випаровування, швидкість і сила потоку всередині рідинного містка, показаного на рисунку профілю швидкості.

У цій роботі продемонстровано метод придушення сили потоку рідини за допомогою утримання під час кристалізації білка. Метод сидячої краплі кристалізації білка був використаний у цьому дослідженні, де кристали білка вирощуються всередині краплі, що випаровується, і знаходиться на

гідрофобній поверхні. Пропонований метод буде корисним для поліпшення якості кристалів шляхом придушення конвекції рідини всередині краплі при пародіфузійному методі.

2.2. Конвекційний тепломасоперенос при русі включень в кристалах

Поблизу твердих кристалічних поверхонь існує нерухомий приграничний шар, в якому перенос здійснюється шляхом звичайної дифузії для структурних частинок або теплопровідності для температури. Дифузійне перенесення у всьому обсязі маткового середовища може відбуватися, наприклад, при рості кристалів у пересичених твердих розчинах, гелях, або в спеціально створених умовах, що пригнічують конвекцію рідини: в невагомості (в умовах мікрогравітації), під дією електричних, магнітних полів та ін. (див. посилання у [7]). При конвекції перенесення теплоти та речовини у текучому середовищі здійснюється гідродинамічними потоками. Рушійні сили конвективного тепломасопереносу в рідких середовищах обумовлені різницею густини кристала і рідини, неоднорідною густиною самої рідини, обумовленою градієнтами температури і концентрації (вільна або природна конвекція) [6] або при існуванні вздовж вільної поверхні рідини перепадів поверхневого натягу (капілярна, термокапілярна конвекція або Thermal and solutal Marangoni effects, див [5] та посилання у ній). Капілярна конвекція у звичайних умовах ростових експериментів, як правило, не суттєва на тлі вільної конвекції або вимушеної конвекції, зумовленої перемішуванням рідини. Вплив таких конвекційних потоків, як правило, зводиться до скорочення протяжності дифузійних полів у матковому середовищі. В результаті, через зменшення товщини пограничного шару, поблизу кристалічної поверхні збільшуються перепади концентрації, температури, що може призводити до збільшення швидкостей кристалізації (декристалізації). Однак проявитися таке збільшення може лише у тому випадку, якщо процеси на фронті кристалізації є лімітуючими.

Ефект плавучості («buoyancy effect»), що спостерігався в [2], якісно подібний до Релеївської конвекції, яку досліджували всередині краплі

розведеного водного розчину NaCl, що утримувався двома плоскими підкладками при природному випаровуванні [6].

У «чистому вигляді» цей вид конвекції в розчинах за наявності геометричних обмежень на об'єм рідини можна досліджувати у включеннях насиченого розчину в неоднорідно напружених кристалах. Замкненість і малий об'єм розчину у включенні дозволяють створювати низькі пере- та недосичення в них. При цьому практично виключається вплив на процеси росту-розчинення сторонніх домішок, що завжди присутні у звичайних ростових експериментах. При невеликих значеннях термодинамічних рушійних сил, зумовлених, наприклад, неоднорідністю густини дислокацій (див. [7] та посилання в ній) або радіаційних точкових дефектів (див. [8] та посилання в ній) у включенні можуть виникати умови для переважно дифузійного масопереносу. Про це частково свідчить незмінність форми експериментально спостережуваних включень у процесі їх руху та висновки феноменологічної теорії (див. посилання у [9]), заснованої на рівняннях руху та збереження речовини з урахуванням елементарних процесів, що відбуваються на границях включень.

Найцікавішими як для вивчення процесів росту-розчинення (випаровування), так і прикладного матеріалознавства, є дослідження руху включень (пор чи газозонаповнених порожнин) у полі неоднорідності, обумовленої градієнтом температури [9]. Такі дослідження дозволяють виявити важливі особливості ростових процесів, незважаючи на прості з точки зору постановки експерименту досліди.

Переміщення включення насиченого розчину у водорозчинному кристалі в полі температурного градієнта із-за малих рушійних сил неможливе без джерел шарів розчинення – сходинок на дислокаціях, що мають гвинтову компоненту вектора Бюргерса [10-12]. Оптична гладкість лобових (розчинних) поверхонь дозволяє вважати, що рух включень лімітується процесами емісії структурних частинок матриці, а не їхньою дифузією через розчин і процесами засвоєння тильною поверхнею. Ріст кристала на тильній поверхні включення відбувається переміщенням

сходинок, що утворюються в кутах між його тильною та бічними поверхнями. Тому великий розкид значень швидкостей включень в залежності від їх розміру пояснюється виключно відмінністю морфології граней, що розчиняються [9]. Вважається, що при розмірах включень 10^{-5}-10^{-4} м та величинах температурного градієнта порядку 10^{3}-10^{4} К/м при густинах дислокацій, характерних для синтетичних монокристалів, максимальні швидкості включень забезпечують прості дислокаційні джерела у формі пірамідальних ямок розчинення. Разом з тим, як показали результати роботи [13], у включенні на фоні дифузійних процесів може виникати конвективна нестійкість, зумовлена відмінністю температури та концентрації розчину поблизу лобової та тильної поверхонь. За рахунок конвекційних потоків поблизу цих поверхонь можлива інтенсифікація процесів емісії та засвоєння структурних частинок матриці, що має призводити до особливостей кінетики руху включень.

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

3.1. Теоретичні передумови

Конвекційний тепломасоперенос може виникати у в'язких горизонтальних шарах рідини, розташованих у теплопровідних масивах, що характеризуються від’ємним вертикальним градієнтом температур. Такі конвекційні процеси необхідно враховувати для дослідження руху включень у термонапружених кристалах.

У постановці Релея процес конвекційного тепломасопереносу розглядається на прикладі задачі конвективного перенесення теплоти і маси через горизонтальний шар в'язкої нестисливої рідини, що підігрівається знизу [14-18]. За наявності твердих границь збурена швидкість, а також перша похідна збуреної вертикальної швидкості за вертикальною координатою на твердих горизонтальних границях дорівнюють нулю. Практичне значення задачі надає можливість контролювати температуру теплопровідних масивів, і процес в цілому.

Досі задачі Релея з твердими границями розв’язувалися із залученням чисельних методів. Ці методи не дозволяють встановлювати фізичні залежності між параметрами задачі, але дозволяють отримувати числові масиви, і на їх основі описувати конвекційний масоперенос тільки для конкретних параметрів середовищ. У роботах [15-17] вперше було отримано аналітичні розв’язки задачі Релея з твердими граничними умовами для циліндричних комірок. Ці розв’язки дозволили встановити функціональні залежності між параметрами середовища, записати вирази для збурених швидкості та температури. Більше того, аналітичні розв’язки дозволили визначити характерні геометричні розміри циліндричних комірок: для ідеально теплопровідних границь діаметр комірки в одиницях товщини шару виявився порядку 2.46 [17]. Експериментально виміряний діаметр у тих самих одиницях становить величину 2.5-2.6 [18].

Включення в термонапружених кристалах є замкнутим об’ємом з формою і розмірами, що визначаються симетрією кристала. Кристал в цілому є теплопровідним масивом із заданим градієнтом температури. Об'єм включень заповнений концентрованим розчином матеріалу кристала, який характеризується коефіцієнтами в'язкості та температуропровідності. Загалом включення можна розглядати як кандидата на формування циліндричних комірок Бенара з віссю, спрямованою вздовж градієнта температури. Для появи конвективної комірки необхідно виконати низку умов. Одна з них полягає в тому, що для ідеально теплопровідних границь діаметр комірки в одиницях товщини шару повинен бути близько 2.46. Якщо діаметр комірки перевищує товщину шару, то комірок буде рівно стільки, щоб щільніше замостити її об’єм [17, 18]. При цьому, у разі великої кількості комірок їх форма перетворюється з циліндра на багатокутну пряму призму, найчастіше, гексагональну.

Однією із задач, що ставились в роботі, - спираючись на методику, запропоновану у [13], оцінити параметри рідкого включення в термонапруженому кристалі NaCl та визначитися умови виникнення в ньому конвекції за заданих параметрів експерименту.

3.2. Результати експериментальних досліджень

Під час кристалізації з розчину частина розчину майже завжди вловлюється кристалами у вигляді дрібних включень. Було показано, що ці включення розчинника можуть переміщатися через кристали за допомогою температурного градієнта [9, 19]. Коли застосовується температурний градієнт, включення зазвичай рухається до джерела тепла. Однак наявність газової бульбашки може викликати рух усього або частини включення у протилежному напрямку (див. посилання в [9]) було дослідження впливу сили тяжіння, температури та складу розчинника на рух включень у температурному градієнті. У ході експериментів було виявлено, що може мати місце закипання розчину, якщо температура буде занадто високою. Таким чином, також було досліджено вплив кипіння на рух включень.

Отримані результати можуть бути застосовані до процесів, які відбуваються при сушінні хімікатів, до видалення включень з монокристалів, вирощених з розчину , для інтерпретації геологічного значення включень, а також до проблеми зберігання радіоактивних відходів у соляних покладах природнього походження.

Включення готували в монокристалах NaCI наступним чином. Вирощені з розплаву кристали були очищені і в них просвердлені отвори діаметром 0,5 мм. Отвори заповнювали розчинником і кристали розміщували в насиченому розчині для того, щоб почався процес росту і отвори загерметизувалися в розчиннику. У якості розчинників використовували як воду, так і суміш 50 об.% етилового спирту з водою. Потім приготовлені таким чином зразки розміщували між латунними нагрівальною та охолоджувальною пластинами так, щоб градієнти температури були перпендикулярні до осей циліндричних включень. Відкриті сторони кристалу ізолювали предметним склом мікроскопа і скловатою.

Температуру нагрівальних та охолоджуючих пластин контролювали за допомогою термопар, а рух включень реєстрували за допомогою покадрової мікрофотографії при 100-кратному збільшенні. Швидкість руху пізніше вимірювали шляхом обробки зображень на кіноплівці. Температурний

градієнт становив від 6100 до 43500 К/м. Швидкість руху двох сторін включення рідко була однаковою, інколи ж навіть мала протилежний знак.

Експериментальні значення швидкості руху *V* включень розчинника в кристалах NaCl, поділеної на заданий градієнт температури *G*, показані на рис. 1. У межах експериментальної точності *V* виявляється пропорційною *G*. Точки, що представляють швидкості для двох сторін включення, з'єднані між собою по вертикалі. Стрілки вказують напрямок теплового потоку, відсутність стрілки вказує на бічне нагрівання. Горизонтальні лінії вказують на кипіння, а пара похилих ліній означає наявність бульбашки повітря у включенні. Було виявлено, що кожне включення розчинника мало певну температуру кипіння, яка для системи NaCI-H_20 в середньому становила 321 °С (Клайн та Ентоні) спостерігали точки кипіння 420 °С для води в NaCl. Включення були значно меншими, а градієнт температури був близький до нуля. Було встановлено, що зміна розчинності масової частки (Landolt-Bornstein) між кімнатною температурою і точкою кипіння, становила для NaCl 12,8%.

Коли кипіння відбувалося при бічному нагріванні, на гарячій стороні включень утворювалися бульбашки. Це викликало процес розчинення на холодній стороні зі швидкістю руху приблизно в 10 разів більшою, аніж на гарячій стороні (у протилежному напрямку). Внаслідок цього утворювалися виступи, в місцях розташування яких конденсувалися бульбашки. Однак незабаром рух холодної сторони майже припинявся, хоча кипіння продовжувалося. При верхньому нагріванні бульбашки утворювалися на верхній стороні включення і залишалися там. Спочатку рух включення вгору тривав у кількох місцях, утворюючи грубі виступи. Незабаром рух обох сторін включення практично припинявся, а кипіння тривало.

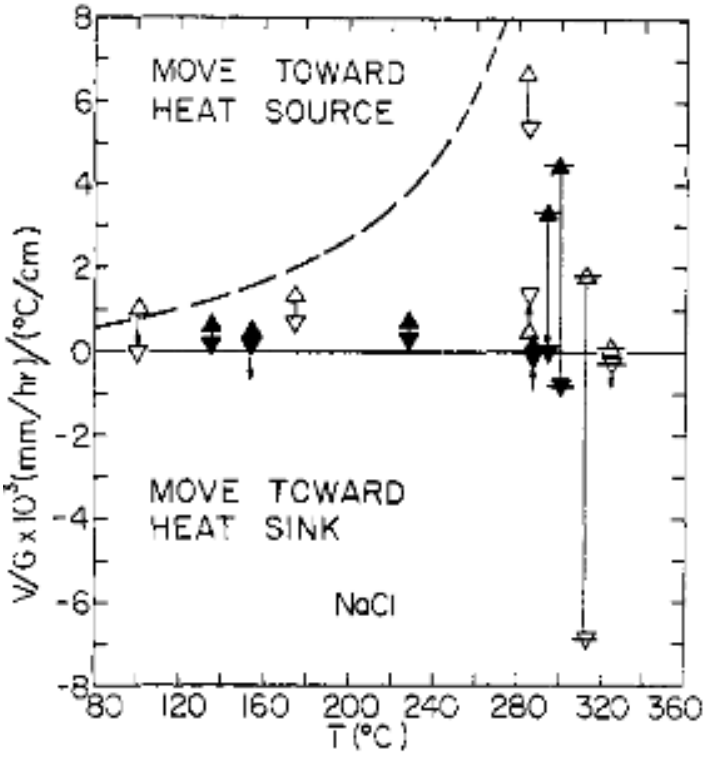
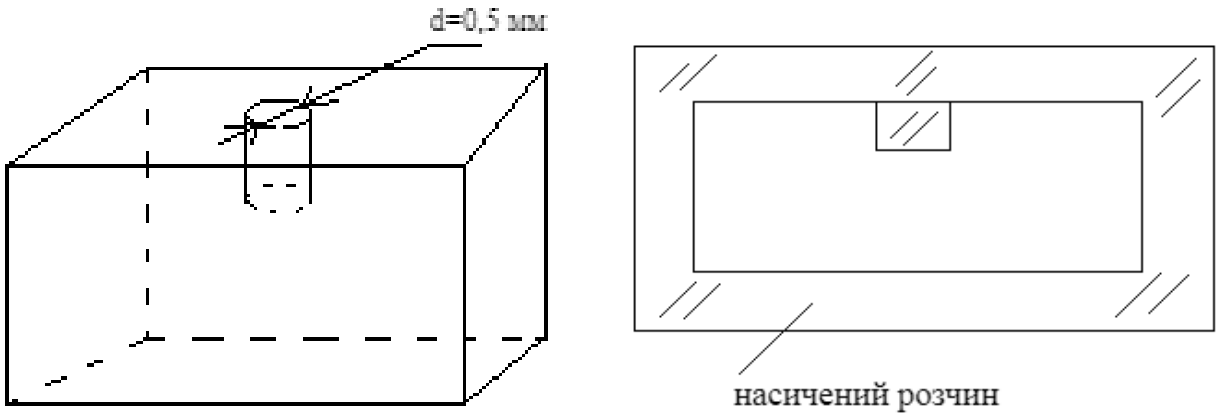


Рис. 24. Швидкість руху включень розчинника в температурному градієнті в монокристалах NaCl. T – середня температура всередині включення; ∇ – гаряча сторона включення; Δ - холодна сторона включення; ∇̶ - включення, що кипить; ∇ – включення, що містить 50 % спирту і розчинника; стрілка вказує напрямок потоку тепла для вертикального температурного градієнта; - - - - теоретична крива, розрахована для розчинника [Kuo-Hung Chen and William R. Wilcox]

3.3. Обґрунтування умов виникнення конвекційного тепломасопереносу у включеннях розсолу в монокристалах NaCl

Схема приготування включень у монокристалах NaCl представлена на рис. [Kuo-Hung Chen and William R. Wilcox]. Як можна бачити, в початковому стані і лобна, і тильна поверхні включення були частиною циліндричної поверхні з діаметром перерізу 0,5 мм. В процесі руху включення у полі температурного градієнту, перпендикулярного до осі, циліндра, на лобній поверхні відбувається розчинення речовини матриці, а на тильній, відповідно, - ріст. На мікроскопічному рівні топографія цих поверхонь представлена набором макросходинок різної висоти.



а) б)

Рис. 25. Методика приготування експериментальних зразків: а) створення циліндричних отворів в очищеному монокристалі NaCl; б) герметизація верхньої частини заповненого в насиченому водному розчині отвору

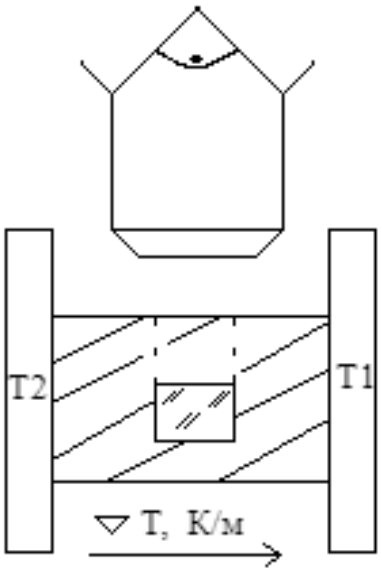


Рис. 26. Схема пристрою для спостереження і фіксації за допомогою оптичного мікроскопа і камери руху включень розсолу в монокристалі NaCl у полі температурного градієнту

Процеси розчинення/росту лужно-галоїдних кристалів, до яких відноситься монокристал NaCl, відбуваються пошаровим механізмом, тобто за рахунок руху елементарних сходинок, які є, відповідно, джерелами і стоками молекул речовини матриці. Добре відомо, що при температурах нижчих за температуру кипіння розсолу у включенні, рух включень, як

цілого, відбувається у кінетичному режимі. Тобто рух включень лімітують кінетичні процеси на поверхні включень, а не процеси перенесення речовини матриці через об'єм включення (розсол) [9]. Кінетичні форми включень представляють собою паралелепіпеди з незначним округленням тильних поверхонь. Це обумовлено тим, що на лобній поверхні кількість сходинок є обмеженою, тоді як на тильній поверхні завжди існують стоки нескінченої потужності у вигляді двогранних кутів.

Коли макросходинки на лобній поверхні розчиняються, то єдино можливими джерелами елементарних сходинок за низьких значень температурного градієнту є дислокації з гвинтовою компонентою вектора Бюргерса, що перетинають лобну поверхню. За великих значень температурного градієнту недосичення розчину поблизу лобної поверхні може бути достатнім для утворення концентричних елементарних сходинок механізмом випадкового двовимірного зародкоутворення. Але в будь якому разі макроскопічна гладкість лобної поверхні буде зберігатися.

Отже, при обґрунтуванні умов виникнення конвекційного тепломасопереносу у включеннях розсолу в монокристалах NaCl будемо вважати геометричною формою включення – куб з характерним розміром $h \approx 5 * 10^{-4}$ м. Для виконання оціночних розрахунків візьмемо значення температурного градієнта $G \equiv \nabla T \sim 10^4$ К/м, середні значення температури розчину $\underline{T} \approx 360$ К і його рівноважної концентрації $\underline{C} = 5 * 10^3$ моль/м^3 [13]. Спираючись на вказані умови експерименту, визначимо параметри в'язкої нестисливої рідини, для якої в [13] були отримані аналітично рівняння збуреної 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 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 розв'язок для збуреної швидкості описує стаціонарний стан ($\lambda = 0$) циліндричної конвективної комірки, то параметри *a* і *b* визначають точку на теоретичній нейтральній кривій залежності числа Релея $R = R_1^{rigid}$ від хвильового числа k_r. Внаслідок перетворень, що детально описані в [20], число Релея для твердих граничних умов має вигляд:

$$R_1^{rigid} = \alpha_1 \frac{\left(\pi^2 + \left(\beta_1 \cdot k_r\right)^{\mu_1}\right)^3}{\left(\beta_1 \cdot k_r\right)^{\mu_1}}, \tag{11}$$

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

Критичне число Релея для конвективної комірки з твердими границчними умовамси і ідеально теплопровідним масивом дорівнює $\left(R_1^{rigid}\right)_m = 1707$, а критичне хвильове число - $\left(k_r\right)_m = 3.116$.

Число Релея, від якого залежить спектр нормальних збурень рівноваги рідини в порожнині певної геометрії, визначається наступним чином:

$$R = \frac{g^* \beta G h^4}{\nu x}$$

де $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$ - коефіцент об'ємного теплового розширення;

$\nu = \frac{\eta}{\rho}$ - кінетична в'язкість , м^2/с, η - динамична в'язкість, Па*с, ρ-густина, кг/м^3;

$\chi = \frac{\kappa}{c_{p^*}\rho}$ –температуропровідність, м^2/с, c_p - питома темплоємність, Дж/ кг*к,

κ - теплопровідність, Вт/м*к;

$g^* = \frac{F}{m}$ – власне «ефективне» прискорення вільного падіння, направлене у бік градієнта температури, і пов'язане з різницею осмотичних тисків на лобній і тильній поверхнях включення, F – сила осмотичного тиску, Н, m – маса розчину, що бере участь у формуванні конвективної комірки, кг.

Різниця осмотичних тисків на лобній і тильній поверхнях включення може бути обчислена на основі відомих співвідношень (див. схему на рис.).

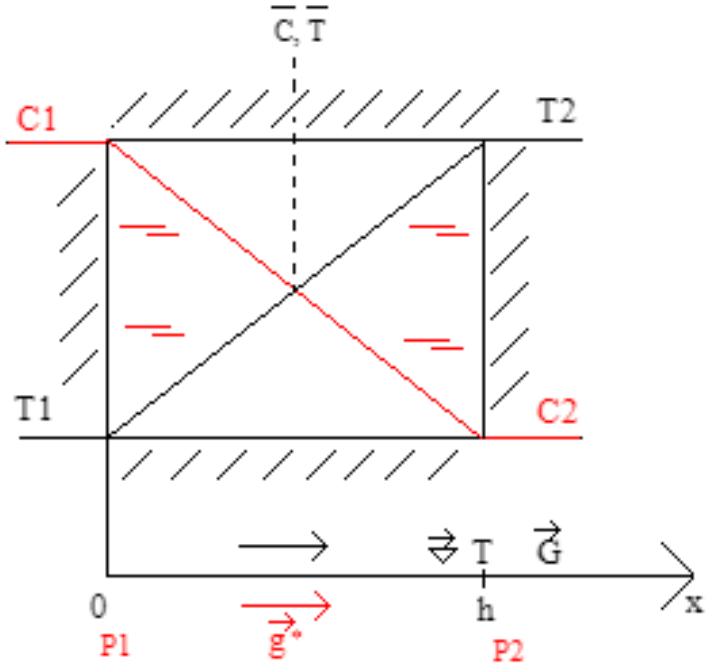


Рис. 27. Схема розподілу температури і рівноважної концентрації в обємі включення насиченого водного розчину між його тильною (1) і лобною (2) поверхнями

Оскільки $T_2 > T_1,\ C_1 > C_2$, припускаючи лінійну залежність температури і концентрації розчину від координати у напрямку градієнту температури, можна представити значення цих величин на тильній (1) і лобній (2) поверхнях від середніх значень у вигляді:

$$\frac{\{T_2 = \underline{T} + \frac{\Delta T}{2}\ T_1 = \underline{T} - \frac{\Delta T}{2}}{\{C_2 = \underline{C} - \frac{\Delta C}{2}\ C_1 = \underline{C} + \frac{\Delta C}{2}}$$

Величини осмотичного тиску на тильній і лобній поверхнях

$$\{P_1 = C_1 R T_1\ P_2 = C_2 R T_2$$

дозволяють представити перепад тиску у вигляді:

$$\Delta P = P_2 - P_1 = R(C_2 R T_2 - C_1 R T_1) =$$
$$= R\left[\left(\underline{C} - \frac{\Delta C}{2}\right)\left(\underline{T} + \frac{\Delta T}{2}\right) - \left(\underline{C} + \frac{\Delta C}{2}\right)\left(\underline{T} - \frac{\Delta T}{2}\right)\right] =$$

$$= R\left[\underline{C}\Delta T - \underline{T}\Delta C\right].$$

Щоб зясувати напрямок сили осмотичного тиску, що обумовлює масові сили, які викликають конвекційний рух розчину в обємі включення, оцінимо значення доданків в в квадратних дужках.

Перепад температури на лобній і тильній поверхнях включення $\Delta T = G * h = 1 \cdot 10^4 * 5 \cdot 10^{-4} = 5$, К. Відповідно перший доданок у квадратних дужках: $\underline{C}\Delta T = 5 * 10^3 * 5 = 25 * 10^3 = 0{,}25 * 10^5 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$, К.

Перепад концентрацій розчину на лобній і тильній поверхнях включення $\Delta \text{C} = \frac{dC}{dT} * \Delta T$, моль/м^3, де за даними [21, 22] градієнт концентрації розчину становить приблизно 60 моль/(м^3*К). Отже, $\underline{T}\Delta C = 0{,}36 * 10^3 * 3 * 10^2 = 1{,}08 * 10^5 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$, К. Таким чином сила осмотичного тиску спрямована від тильної поверхні до лобної, тобто збігається за напрямком з градієнтом температури і, оскільки $p_1 > p_2$, $\Delta p < 0$:

$$|\Delta p| = R\left[\underline{T}\Delta C - \underline{C}\Delta T\right].$$

Отже, власне «ефективне» прискорення вільного падіння, що направлене у бік градієнта температури, і пов'язане з різницею остотичних тисків на лобній і тильній поверхнях включення, за порядком величини становить:

$$g^* \approx \frac{|\Delta p| h^2}{\rho h^3} = \frac{|\Delta p|}{\rho h} \sim 10^6 \text{ м/с}^2,$$

де середнє значеня густини насиченого розчину $\rho \approx 1{,}2 * 10^{-3}$кг/м^3 [33].

За даними про зміну густини з температурою [33] знайдемо, також, порядок значення коефіцієнта теплового розширення $\beta \sim 10^{-3}$ К$^{-1}$. Для оцінки числа Релея візьмемо для водного розчину NaCl значення кінематичної в'язкості $\nu \sim 10^{-6}$м^2/с, і температуропровідності $\chi \cong 2 \cdot 10^{-7}$ м^2/с на основі даних про теплопровідність $\kappa \cong 0{,}7$ Вт/м*к, питому темплоємність $c_p \cong 3{,}2 \cdot 10^3$, Дж/ кг*К і густину $\rho \approx 1{,}2 * 10^{-3}$кг/м^3 [13].

Підстановка усіх цих значень у вираз для числа Релея показує, що за порядком величини

$$R = \frac{g^* \beta G h^4}{\nu x} \sim 10^6,$$

що майже на два порядки перевищує величину, отриманого теоретично критичного значення. Отже, підводячи підсумок виконаним оцінкам з метою обґрунтування умов виникнення конвекційного тепломасопереносу у включеннях розсолу в монокристалах NaCl, можна зробити висновок, що, по-перше, за даних умов експерименту є всі підстави стверджувати про можливість участі конвекційного тепло- масоперенесення у процесі руху включень у полі температурного градієнту. При цьому, можлива ситуація, коли об'єм розчину у включенні буде «замощуватися» не однією, а кількома конвективними комірками. По-друге, зважаючи на значення власного «ефективного» прискорення вільного падіння, що направлене у бік градієнта температури, і пов'язане з різницею осмотичних тисків на лобній і тильній поверхнях включення, можна стверджувати, що кінетика руху, зокрема, швидкість включень, не повинна залежати від геометрії поставленого експерименту. Тобто, за горизонтальної і вертикальної орієнтації градієнта температури (по відношенню до поверхні Землі) швидкості руху включень при однакових інших умовах експерименту не повинні відрізнятися.

Висновки

На підставі аналітичного огляду, представленого в роботі, можна зробити наступні висновки.

Потоки рідини, що обумовлюють тепло- і масоперенесення, є важливим елементом широкого спектру операцій з обробки матеріалів, таких як вирощування кристалів, хімічне осадження з пари (CVD), витягування оптичних волокон, виготовлення композиційних матеріалів, лиття, зварювання, екструзія пластмас та інших полімерних матеріалів, напилення покриття, лиття під тиском, тощо.

Велика частина цих потоків є вільноконвективним рухом, що виникає внаслідок дії масових сил, передусім гравітаційної сили, на рідину, чи газ з неоднорідною густиною (термогравітаційна та концентраційна конвекція).

Наприклад, потоки, які виникають у розплавленому матеріалі при вирощуванні кристалів, сильно впливають на якість і чистоту кристала. Це, в свою чергу, впливає на якість напівпровідникових приладів, виготовлених з кристала.

Певна доля цих потоків в багатофазних середовищах обумовлена не масовими силами, а силами поверхневого натягу (капілярна конвекція, чи конвекція Марангоні). Наприклад, ефекти поверхневого натягу сильно впливають на течію розплавленого металу при зварюванні та паянні і подальше його затвердіння з відведенням тепла.

Для розуміння зазначених процесів та напрацювання технологій їх контролювання необхідні знання природи і механізмів процесів тепломасообміну, а також потоків, що виникають у цих процесах, оскільки вони визначають в кінцевому рахунку якість продукції, швидкість виробництва та продуктивність виробничих систем.

Методика рухомих включень насиченого розчину в водорозчинних термонапруженних кристалах дозволяє відокремити і дослідити потоки, обумовлені конвекцією Релея-Бенара – конвекцією у горизонтальному шарі рідини, що підігрівається знизу і обмежена твердими границями розділення.

За вибраних для досліджень умов есперименту – включень насиченого розчину в монокристалах NaCl, при розмірі включень $h \approx 5 * 10^{-4}$ м, середніх значеннях температури розчину $\underline{T} \approx 360$ К, температурному градієнті $G \equiv \nabla T \sim 10^4$ К/м на основі порівняння з результатами теоретичних досліджень критичного значення числа Релея обґрунтовані умови виникнення конвективного тепломасопереносу.

Показано, що за даних умов експерименту є велика вірогідність участі конвекційного тепло- масоперенесення у процесі руху включень у полі температурного градієнту. Можна стверджувати, що об’єм розчину у включенні буде «замощуватися» не однією, а кількома конвективними комірками.

Зважаючи на значення власного «ефективного» прискорення вільного падіння, що направлене у бік градієнта температури, і пов'язане з різницею осмотичних тисків на лобній і тильній поверхнях включення, можна очікувати, що кінетика руху, зокрема, швидкість включень, не буде залежати від геометрії постановки експерименту. Тобто, за горизонтальної і вертикальної орієнтації градієнта температури (по відношенню до поверхні Землі) швидкості руху включень при однакових інших умовах експерименту не будуть відрізнятися.

Отриманий результат може бути перевірений в умовах земної гравітації шляхом порівняння швидкостей руху включень за інших однакових умов при напрямку градієнта температури: 1) паралельному прискоренню вільного падіння $\vec{g}$, 2) антипаралельному $\vec{g}$, 3) перпендикулярному $\vec{g}$. Або шляхом порівняння швидкостей руху включень за однакових інших умов в умовах мікрогравітації, коли вільна конвекція рідини пригнічена, та в звичайних Земних умовах.

Список використаних джерел

1. Jaluria Y.: Heat and Mass Transfer in Materials Processing and Manufacturing. Advances in Heat Transfer, Volume 48 (2016)
2. Pradhan, T.K., Panigrahi, P.K.: Suppressing convection strength using confinement during protein crystallization. Journal of Applied Physics, **128**(8), 084701-1-10 (2020)
3. Barash, L.Y., Bigioni, T.P., Vinokur, V.M., Shchur, L.N.: Evaporation and fluid dynamics of a 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)
5. Namura, K., Nakajima, K., Suzuki, M.: Investigation of transition from thermal- to solutal-Marangoni flow in dilute alcohol/water mixtures using nano-plasmonic heaters. Nanotechnology, **29**(6), 065201 (2018).

6. Lee, S. J., Hong, J., Choi, Y.-S.: Evaporation-induced flows inside a confined droplet of diluted saline solution. Langmuir, **30**(26), 7710–7715 (2014).
7. 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)
8. 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)
9. Kruzhanov, V.S., Podshyvalova, O.V., Defining the kinetic coefficients of dissolution using the experimental data on the motion of liquid inclusions in the crystals, Sov. Crystallography **35**(6), 1534-1539 (1990)
10. 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).
11. O.P. Kulyk, O.V. Podshyvalova, O.L. Andrieieva, V.I. Tkachenko, V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Formation of step density shock waves on vicinal NaCl(100) growth surfaces, Problems of Atomic Science and Technology, No 1(137) (Jan. 2022) 154-160.
12. O.L. Andrieieva, V.I. Tkachenko, O.P. Kulyk, O.V. Podshyvalova, V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Application of particular solutions of the Burgers equation to describe the evolution of shock waves of density of elementary steps, East European Journal of Physics, Vol. 4 (2021) 59-67.
13. O.P. Kulyk, V.I. Tkachenko, O.L. Andrieieva, O.V Podshyvalova, V.A Gnatyuk, T Aoki, Investigation of the convection effect on the inclusion motion in thermally stressed crystals, in: S. Khakhomov, I. Semchenko, O. Demidenko, D. Kovalenko (eds) Research and Education: Traditions and Innovations. INTER-ACADEMIA 2021. Lecture Notes in Networks and Systems, Vol. 422 (Apr. 2022), Chapter 14, 141-158, Singapure: Springer.

14. Паточкина О.Л. Физическая модель зависимости числа Нуссельта от числа Рэлея / О.Л. Паточкина, Ю.Г. Казаринов, В.И. Ткаченко // ЖТФ. – 2016. – Т. 66, № 11. – С. 23 - 29.
15. Андреева О. Л. Аналитическое решение и нейтральные кривые стационарной линейной задачи Рэлея для цилиндрических конвективных ячеек с твердыми и смешанными граничными условиями / О.Л. Андреева, А.О. Костиков, В.И. Ткаченко // Проблемы машиностроения. – 2017. – Т. 20, №1. – С.17 – 28.
16. Андреева О.Л. Теоретическое исследование элементарной конвективной ячейки с твердыми и смешанными граничными условиями в горизонтальном слое вязкой несжимаемой жидкости / О.Л. Андреева, Б.В. Борц, О.А. Костиков, В.И. Ткаченко // Электронное моделирование. – 2017. – Т. 39, № 2. – С. 35 - 46.
17. Андреева О.Л. Экспериментальные исследования элементарной конвективной ячейки с твердыми и смешанными граничными условиями в горизонтальном слое вязкой несжимаемой жидкости. / О.Л. Андреева, Б.В. Борц, О.А. Костиков, В.И. Ткаченко // Інтегровані технології та енергозбереження. Моделювання процесів промислового обладнання. – 2016. – № 4. – С. 30 - 35.
18. Bozbiei L. S., Borts B. V., Kazarinov U. G., Kostikov A. O., Tkachenko V. I. Experimental study of liquid movement in free elementary convective cells /Energetika, 2015, Vol. 61, № 2, P. 45 – 56.
19. O.P. Kulyk, M.Yu. Shevchenko, O.V. Podshyvalova, V.I. Tkachenko, V.A. Gnatyuk, T. Aoki, Thermally-induced motion of inclusions in crystals, Proceedings of the International Scientific and Technical Conference “Physical and Technical Problems of Energy and Their Solutions 2020” (ISTCPTPES-2020), Abstract Collection, 2020, 19. (30 June 2020, Kharkiv, Ukraine)
20. Bozbiei L.S., Borts B.V., Kostikov A.O.,Tkachenko V.I. Formation of Elementary Convective Cell in Horizontal Layer of Viscous Incompressible Fluid. East-EuropeanJ. ofPhys., 2014, Vol. 1, № 4, P. 49 – 56.

21. Toner, J. D., &Catling, D. C. (2017). A Low-TemperatureThermodynamic Model for the Na-K-Ca-Mg-Cl System Incorporating New Experimental Heat Capacitiesin KCl, MgCl2, and CaCl2 Solutions. Journal of Chemical & Engineering Data, 62(3), 995–1010.
22. Luo, Y., &Roux, B. (2009). Simulation of Osmotic Pressure in Concentrated Aqueous Salt Solutions. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(1), 183–189.