

УДК 548.55

ГИДРОДИНАМИКА И МАССОПЕРЕНОС ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

© 2019 г. Н. А. Вerezуб¹, А. Э. Волошин², А. И. Простомолотов^{1,*}

¹ Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: prosto@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 03.06.2019 г.

После доработки 07.06.2019 г.

Принята к публикации 10.06.2019 г.

Рассмотрены результаты математического моделирования оригинального процесса выращивания смешанных кристаллов $K_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обсуждаются особенности гидродинамики и массопереноса при гладкой и шероховатой поверхностях кристаллизации.

DOI: 10.1134/S0023476119060250

ВВЕДЕНИЕ

Из анализа литературных данных следует, что конвекция в растворе приводит к ослаблению процесса образования включений и позволяет увеличить скорость роста без ухудшения качества кристалла [1].

В [2] показано, что изменение характеристик течения около поверхности кристалла позволяет сделать распределение пересыщения вдоль грани кристалла более равномерным и избежать морфологической неустойчивости. В том случае, если кинетическая кривая роста кристалла имеет мертвую зону, это также позволяет устранить области низкого пересыщения вблизи поверхности кристалла и ограничить образование включений.

Экспериментальное определение распределения поверхностного пересыщения затруднительно, поэтому большую роль играет численное моделирование течения и массопереноса при росте кристаллов из раствора. Например, в [3] исследовались зависящие от времени трехмерные течения при росте кристаллов KDP и было установлено их существенное влияние на рост кристаллов.

В [4] проведено двухмерное моделирование совместного действия вынужденной и естественной конвекции при росте KDP кристаллов, которое показало, что для подавления естественной конвекции требуется значительная интенсивность вынужденного течения в кристаллизационной камере. В [5] были выполнены трехмерные, зависящие от времени расчеты турбулентного течения применительно к условиям высокоскоростного выращивания кристаллов KDP. Они показали, что динамика течения и распределение

пересыщения сильно зависят от размеров кристалла, скорости роста и скорости вращения кристалла. В [6] была предложена “самосогласованная” модель роста кристаллов KDP, в которой учитывалась как объемная диффузия, так и реакция на ростовой поверхности кристалла для определения толщины диффузионного слоя вокруг кристалла.

Оригинальная конструкция проточного кристаллизатора применяется для выращивания смешанных кристаллов $K_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KCNSH) из смеси двух водно-солевых растворов (кобальтовой $K_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KCSH) и никелевой $K_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KNSH) солей) с разным молярным соотношением [7, 8]. Различия транспортных и физико-химических свойств разных солей может приводить к их неравномерному распределению в растворе вдоль грани кристалла, что, в свою очередь, будет приводить к неоднородности растущего смешанного кристалла KCNSH. Такой результат наблюдался в виде чередования более темных и светлых пятен на рентгеновском топографическом снимке поперечного сечения кристалла KCNSH, выращенного из раствора с равным молярным соотношением солей [8].

В настоящей работе рассматривается математическая модель процесса роста смешанного кристалла из двухкомпонентного солевого раствора. Средствами математического моделирования исследуются гидродинамика и массоперенос двух солей в пересыщенном растворе и их осаждение (кристаллизация) на поверхности кристалла. Анализируется влияние микрошероховатости поверхности кристаллизации на особенности ее обтекания раствором. Такая микрошероховатость

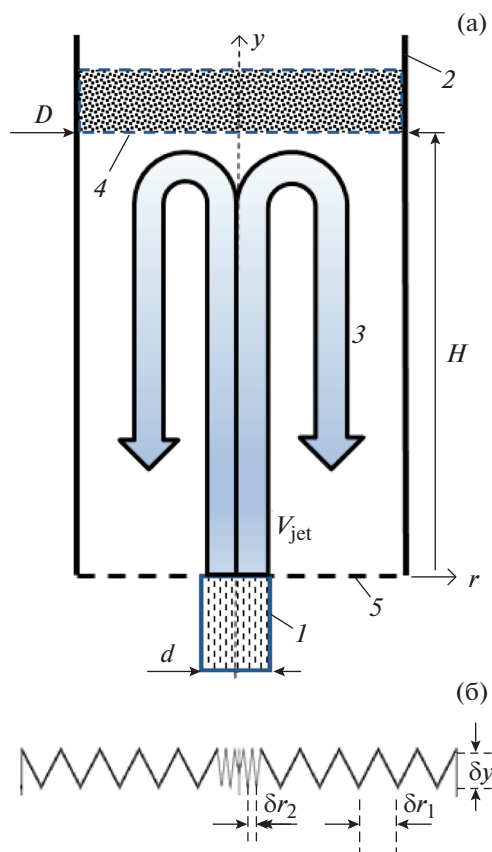


Рис. 1. Расчетная модель проточного кристаллизатора: а – трубка (1) для втекания раствора (3) с заданной скоростью V_{jet} в цилиндрический сосуд (2), поверхность растущего кристалла (4), вытекание раствора (5); б – форма треугольной шероховатости на поверхности кристалла.

может возникать, например, в результате образования макроступеней. Сравниваются распределения концентрации и пересыщения на гладкой и микрошероховатой поверхностях кристаллизации.

СХЕМА РОСТОВОГО ПРОЦЕССА

Суть ростового процесса состоит в следующем (рис. 1а): раствор (3) поднимается вертикально вверх из трубки (1) на дне цилиндрического сосу-

да (2) с заданной скоростью V_{jet} и обтекает поверхность растущего кристалла (4). Размеры кристаллизатора следующие: высота $H = 0.04$ м, диаметр $D = 0.03$ м. Диаметр трубки (1) с втекающим раствором $d = 0.003$ м. Осаждение солей на поверхность кристалла обеспечивает его наращивание сверху вниз по всему диаметру сосуда. Затем “отработавший” раствор вытекает через открытую часть дна сосуда (5).

Рассматривалась как гладкая поверхность кристалла, так и поверхность с треугольной формой шероховатости. Треугольники имеют одинаковую высоту ($\delta y = 0.4$ мм) и два радиальных размера: с большой шириной ($\delta r_1 = 2.7$ мм) и меньшей ($\delta r_2 = 0.6$ мм) вблизи оси (рис. 1б). Выбор размеров треугольников меньшего размера лимитировался вычислительной точностью при заданном числе узлов расчетной сетки.

Математическая модель сформулирована в соответствии с общепринятой методикой расчета процессов гидродинамики и массопереноса при выращивании кристаллов из водно-солевых растворов [3]. Данные, использованные в расчетах, приведены в табл. 1 и 2. Все известные для KCSH, KNSH и KCNSH данные взяты из [9]. Однако для рассматриваемых кристаллов неизвестна удельная энергия ступени α , в этом случае было взято значение для грани (100) кристалла KDP [10]. Также в литературе отсутствуют данные о коэффициентах диффузии солей KCSH и KNSH в водных растворах, поэтому в расчетах использованы значения для CoCl_2 [11] и NiCl_2 [12] соответственно. Различие в распределении концентраций никелевой и кобальтовой солей вдоль грани кристалла в значительной степени зависит от соотношения их коэффициентов диффузии. Можно полагать, что разница коэффициентов диффузии CoCl_2 и NiCl_2 близка к разнице коэффициентов диффузии KCSH и KNSH.

Таким образом, данные расчеты носят оценочный характер и имеют целью составить качественную картину различий в массопереносе при движении раствора двух солей вдоль гладкой и шероховатой поверхностей.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Для определения вектора скорости $\mathbf{V} = (V_r, V_y)$ и давления $\mathbf{P}$ в растворе (3) (рис. 1) решаются уравнения Навье–Стокса и неразрывности, записываемые в векторном виде следующим образом:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla \mathbf{P} + \nu \Delta \mathbf{V}, \quad \text{div } \mathbf{V} = 0, \quad (1)$$

где t – время, ρ_0 – плотность и ν – кинематическая вязкость раствора.

Таблица 1. Параметры гидродинамической модели

Кинематическая вязкость раствора ν , м ² /с	$\nu = 5.06 \times 10^{-7}$
Коэффициенты диффузии солей D_i , м ² /с	$D_1 = 1.217 \times 10^{-9}$ $D_2 = 1.075 \times 10^{-9}$
Плотность раствора ρ_0 , кг/м ³	$\rho_0 = 1115$
Равновесные концентрации солей C_{ei} (при $T = 316$ К), кг/кг р-ра	$C_{e1} = 0.044$ $C_{e2} = 0.089$

Для рассчитанного поля скорости V решаются уравнения конвективного переноса в растворе для двух солей:

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} + \nabla \nabla M_i = D_i \Delta M_i, \quad (2)$$

где $M_i = \rho_0 C_i$ — концентрации солей в растворе [кг/м³], ρ_0 — плотность раствора и C_i — относительные массы солей на 1 кг раствора; i соответствует номеру соли: 1 — KCSH, 2 — KNSH. Параметры гидродинамической модели задаются в соответствии с табл. 1.

Для расчета нормальной скорости роста кристалла из водно-солевого раствора использована формула для простого дислокационного источника [13]:

$$R = \frac{\beta C_e h k T \sigma_0^2}{19 \alpha}. \quad (3)$$

По параметрам табл. 2 оценочная скорость кристаллизации составляет $R = 5.66 \times 10^{-9}$ м/с (или 0.489 мм/сут).

Для расчета по уравнениям (1), (2) искомых распределений скорости и концентраций солей задаются следующие граничные условия:

- на участке втекания раствора (1) задается скорость струи и концентрации солей: $V_y = V_{jet}$, $C_i = C_{0i}$, где $C_{0i} = \rho_0 \exp(\sigma_0) C_{ei}$. Пересыщение водно-солевого раствора рассчитывается как $\sigma_i = \ln(C_i / C_{ei})$ [10], где C_i — текущие и C_{ei} — равновесные концентрации солей. Взяв из табл. 2 начальное пересыщение $\sigma_0 = 0.09$, вычисляем: $C_{01} = 53.68$ кг/м³, $C_{02} = 108.58$ кг/м³;

- на границе вытекания (5) градиент скорости и солевые потоки равны нулю;

- на боковой стенке кристаллизатора (2) скорость и солевые потоки задаются равными нулю;

- на поверхности кристаллизации (4) задается соотношение баланса масс для каждой соли с учетом величины скорости кристаллизации, рассчитываемой по формуле (3):

$$\rho_{0i} D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} = R(C_{si} \rho_s - C_{ei} \rho_0). \quad (4)$$

Здесь плотность смешанного кристалла $\rho_s = 2240$ кг/м³. Величины C_{si} задаются с учетом известного из эксперимента коэффициента распределения K для этих солей. Он связывает их концентрации в кристалле и растворе:

$$K = \frac{C_{s2} C_1}{C_{s1} C_2} = 3.7,$$

где $C_{s1} + C_{s2} = 1$. В результате получаем требуемые формулы для расчета C_{si} :

$$C_{s1} = \frac{C_1}{C_1 + K C_2}, \quad C_{s2} = \frac{K C_2}{C_1 + K C_2},$$

Таблица 2. Параметры для задания скорости кристаллизации

T — температура [K]	316
σ_0 — пересыщение солью при переохлаждении ($\Delta T = 0.5$ K)	0.09
w — объем молекулы [м ³]	3.24×10^{-28}
k — константа Больцмана [Дж/К]	1.38×10^{-23}
β — кинетический коэффициент ступени на грани (110) [м/с]	5×10^{-4}
α — удельная энергия ступени [Дж/м ²]	19.5×10^{-3}
H — высота ступени на грани (110) [м]	5.3×10^{-10}

где C_i — концентрации солей в растворе на границе фаз, которые определяются в процессе итерационного счета. В данной работе расчеты ограничены их первым приближением: $C_i = C_{ei}$.

Таким образом, формула (4) сопрягает гидродинамическую и термодинамическую модели.

Программные реализации моделей разработаны на основе пакета программ AnsysFluent [14], дополненного пользовательскими UDF-подпрограммами на языке Си.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИКИ РАСТВОРА ДЛЯ ГЛАДКОЙ И ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Расчеты проведены для гладкой и треугольно-шероховатой поверхностей кристалла (согласно схемам на рис. 1).

Картина циркуляции раствора в кристаллизаторе с гладкой поверхностью кристаллизации показана на рис. 2а при скорости втекания $V_{jet} = 0.9$ м/с, что соответствует скорости потока, создаваемой в реальных экспериментах по выращиванию кристаллов $K_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Втекающая струя сталкивается с твердой преградой в виде поверхности кристалла, в результате чего меняет осевое направление течения на радиальное. Ввиду большой скорости центробежной струи вблизи поверхности кристалла возникает интенсивная вихревая циркуляция при ее столкновении с боковой стенкой сосуда. Раствор интенсивно стекает вниз в центральной части кристаллизатора (вне области втекания), причем в остальной радиально-периферийной области возникает слабая замкнутая (запирающая течение) циркуляция.

В случае треугольно-шероховатой поверхности кристалла наблюдается аналогичная структура циркуляции раствора в объеме кристаллизатора. Однако вблизи поверхности кристаллизации проявляется влияние шероховатости. Так, между треугольными выступами возникают слабые вих-

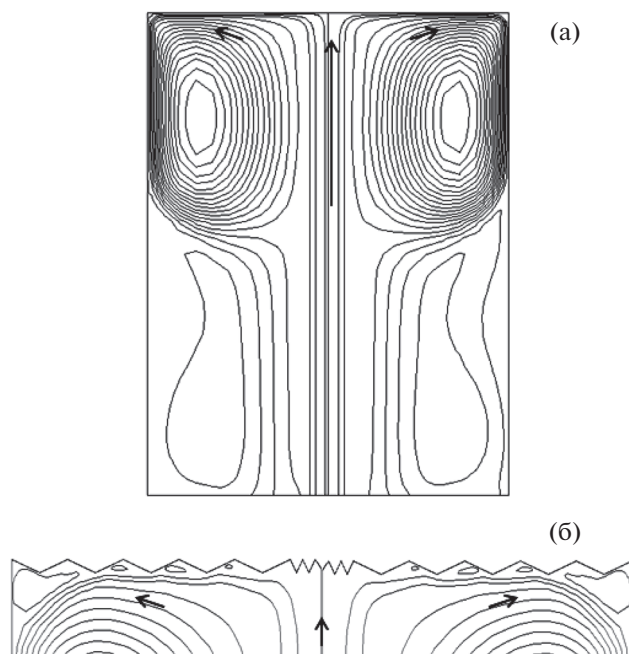


Рис. 2. Линии тока в растворе при $V_{jet} = 0.9$ м/с при гладкой (а) и шероховатой поверхности кристалла (б).

ри, показанные на рис. 2б. Их наличие влияет на распределение скорости обтекания поверхности кристаллизации. Это можно видеть из сравнения радиальных профилей радиальной компоненты скорости $V_r(r)$, показанных на рис. 3.

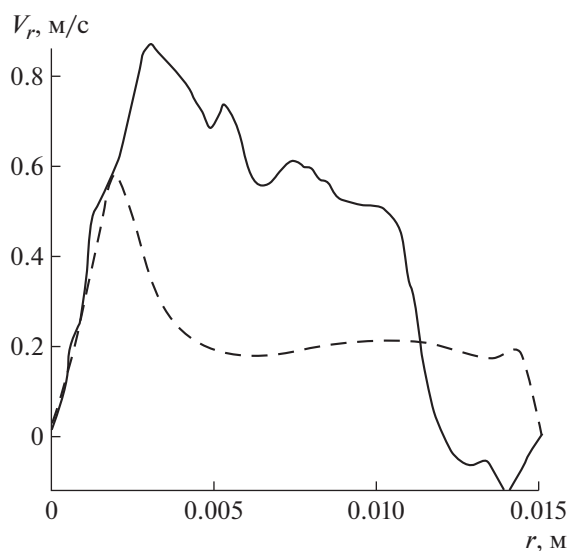


Рис. 3. Профиль радиальной скорости вблизи поверхности кристалла $y = 0.0395$ м при $V_{jet} = 0.9$ м/с. Сплошная линия — при шероховатой, пунктир — при гладкой поверхности кристалла.

Заданная высота треугольных выступов $\delta y = 0.4$ мм соответствует координате $y = 0.0396$ м. Между выступами циркулируют слабые вторичные вихри, а вне — на малом удалении ($y = 0.0395$ м) существует качественно такая же циркуляция раствора, что и для гладкой поверхности кристалла (рис. 2). В сравнении профили радиальной скорости для гладкой и треугольно-шероховатой поверхностей показаны на рис. 3 при $y = 0.0395$ м.

При гладкой поверхности кристалла $V_r(r)$ резко возрастает за счет радиального поворота струи от нуля на оси до 0.6 м/с, затем резко падает до 0.2 м/с и остается таковой на большей части обтекаемого кристалла.

Однако наличие шероховатости существенно изменяет профиль скорости $V_r(r)$: из-за дополнительных вихрей между треугольными выступами увеличивается величина и несколько изменяется профиль $V_r(r)$.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ВДОЛЬ ГЛАДКОЙ И ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотренные выше особенности гидродинамики влияют на распределения концентрации солей в растворе. В целом макрорисунки изолиний концентрации солей KCSH и KNSH идентичны для гладкой и шероховатой поверхностей кристаллизации. Поэтому достаточно их проанализировать для одной из солей — KCSH.

Распределение изолиний концентрации KCSH на рис. 4 показывает, что за счет втекающей из трубки струи (рис. 1) в приосевой области существует максимальная концентрация соли, которая достигает поверхности кристалла и растекается по ней за счет радиального поворота струи. Осаждение (кристаллизация) соли на поверхности кристалла снижает ее концентрацию в остальном объеме кристаллизатора, из которого раствор вытекает через его донную поверхность (5) (рис. 1).

По данным концентраций солей рассчитано их пересыщение σ_i на фронте кристаллизации по формуле [3]: $\sigma_i = (C_i - C_{ei})/C_{ei}$.

В соответствии с данными, приведенными на рис. 4, в случае гладкой поверхности кристаллизации пересыщение в центре, на участке натекающей струи $\sim 9.8\%$ и оно монотонно падает при удалении от оси до $\sim 8.2\%$. При этом различие обеих солей не значительное (рис. 5а).

Однако в случае шероховатой поверхности кристаллизации проявляется осциллирующий характер σ_i в радиальном направлении (рис. 5б), вызванный треугольными возвышениями (*hill*) и впадинами (*hole*), поскольку их наличие обуслов-

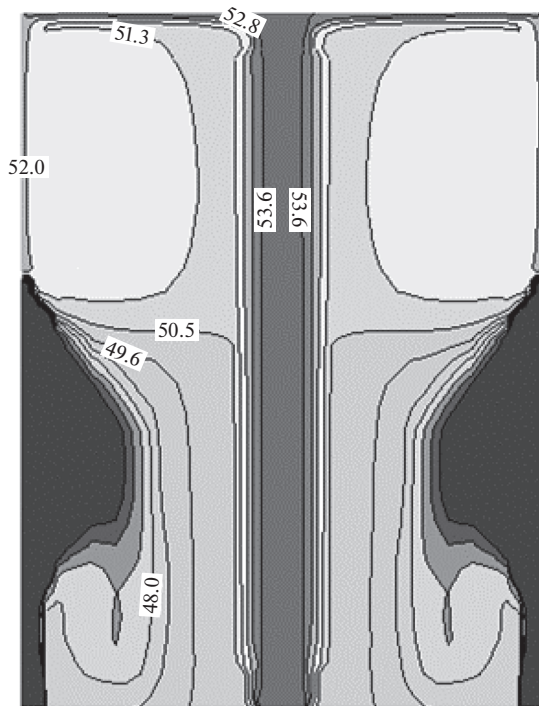


Рис. 4. Картина изолиний концентрации соли KCSH кг/м^3 при скорости струи $V_{jet} = 0.9 \text{ м/с}$.

ливает слабые вторичные вихри и осциллирующее радиальное изменение концентраций солей KCSH и KNSH.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическая модель гидродинамики и массопереноса при выращивании смешанных кристаллов из раствора сформулирована на основе уравнений Навье–Стокса для несжимаемой жидкости и уравнений конвективного переноса хлористых солей кобальта и никеля. Граничные условия для скорости подачи раствора и концентрация примесей соответствуют оригинальной проточной системе кристаллизатора, в которой используется сильная осевая струя, перпендикулярно натекающая на поверхность кристаллизации. Процесс кристаллизации учитывает баланс солевых масс в растворе и кристалле для скорости кристаллизации, вычисляемой по термодинамической формуле, учитывающей микропараметры поверхности (температура, пересыщение, кинетика ступени и др.).

Проведенные расчеты показали, что шероховатость поверхности кристаллизации приводит к образованию множества мелких вихрей вблизи этой поверхности. Это, в свою очередь, влияет на массообмен на границе раствор–кристалл, что приводит к различию радиальных распределений концентрации примесей и уровней пересыщения

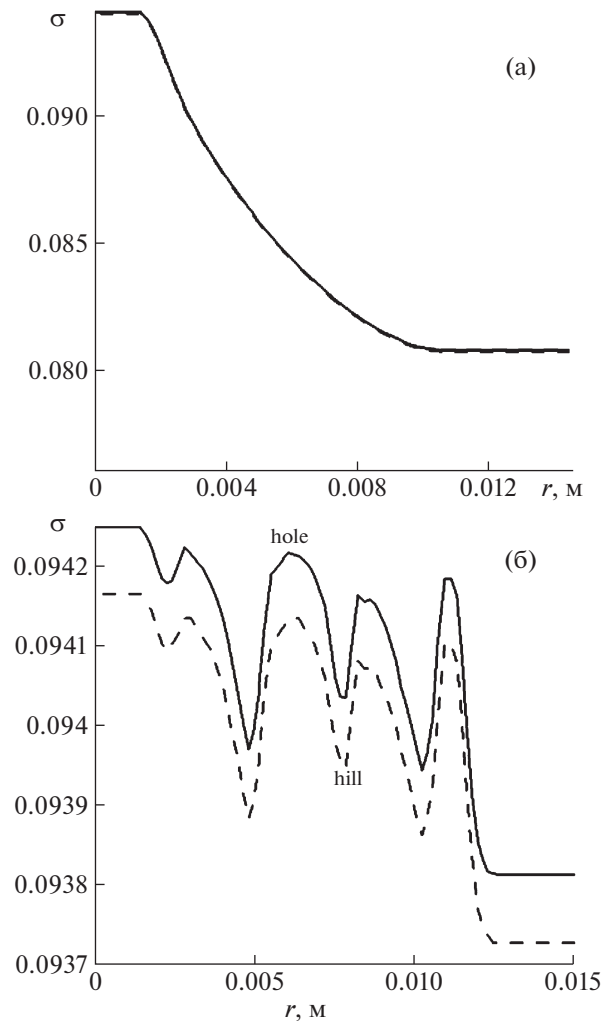


Рис. 5. Профили пересыщенности солями при $V_{jet} = 0.9 \text{ м/с}$ (сплошная линия – KCSH, пунктир – KNSH): а – на гладкой поверхности кристалла, б – вблизи шероховатой поверхности кристалла при $y = 0.0395 \text{ м}$ (hole – углубление, hill – выступ на треугольно-шероховатой поверхности).

солями. Так, если для гладкой поверхности кристаллизации изменение пересыщения снижается плавно при удалении от оси, то для шероховатой поверхности проявляются колебания пересыщения, соответствующие неровностям поверхности. В целом можно заметить, что распределение компонентов вдоль грани кристалла в случае шероховатой поверхности значительно более однородное, чем для гладкой поверхности. По всей видимости, это связано с тем, что в случае шероховатой поверхности нарушается линейное, чисто радиальное движение потока, что способствует лучшей гомогенизации раствора. В этом плане перспективным представляется изменение структуры исходного потока, например его закрутка, что будет рассмотрено в следующих публикациях.

Заметим, что участки колебаний пересыщения достаточно большие (~1 мм) из-за соответствующего размера задаваемой шероховатости поверхности кристаллизации, хотя в реальности на поверхности кристалла проявляются шероховатости меньших размеров. Расчеты для шероховатостей меньших размеров лимитировались вычислительной точностью при заданном числе узлов расчетной сетки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-12-00030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dinakaran S., Verma S., Das S.J. et al.* // *Physica B*. 2010. V. 405. № 18. P. 3919.
2. *Vartak B., Yeckel A., Derby J.J.* // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 281. № 2–4. P. 391.
3. *Zhou C., Lin M., Hu Z. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 2016. V. 450. P. 103.
4. *Brailovskaya V.A., Zilberberg V.V., Feoktistova L.V.* // *J. Cryst. Growth*. 2000. V. 210. P. 767.
5. *Robey H.F., Maynes D.* // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 259. P. 388.
6. *Liiri M., Enqvist Y.* // *J. Cryst. Growth*. 2006. V. 286. P. 413.
7. *Гребнев В.В., Ковалев С.И., Волошин А.Э. и др.* // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 6. С. 994.
8. *Voloshin A.E., Manomenova V.L., Rudneva E.B. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 2018. V. 500. P. 98.
9. *Воронцов Д.А., Волошин А.Э., Гребнев В.В. и др.* // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 6. С. 986.
10. *Rashkovich L.N.* KDP-family single crystals. N.Y.; Bristol: Adam Hilger, 1991. 200 p.
11. *Ribeiro A.C.F., Lobo V.M.M., Natividade J.J.S.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. P. 539.
12. *Ribeiro A.C.F., Verissimo L.V.M.M., Gomes J.C.S. et al.* // *Comptes Rendus Mecanique*. 2013. V. 341. P. 417.
13. Современная кристаллография. Т. 3. / Под ред. Вайнштейна Б.К. М.: Наука, 1980. 407 с.
14. *Ansys C.F.D.* // *Lisence of IPMech RAS*. 659778-23-Aug-2011.