

03:05

Влияние концентрационной зависимости коэффициента диффузии на устойчивость растущей шарообразной частицы

© Л.М. Мартюшев, Е.М. Сальникова

Институт промышленной экологии УрО РАН,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 11 мая 1999 г.)

Изучено влияние концентрационной зависимости коэффициента диффузии на устойчивость растущей шарообразной частицы из пересыщенного раствора. Использовано приближение Малинза–Секерки. Найден критический радиус устойчивости. Показано, что учет данного эффекта может привести к увеличению критического радиуса более чем в полтора раза.

Вопросы потери устойчивости и структурообразования при кристаллизации являются очень важными как в теоретическом, так и в практическом плане [1,2]. Интенсивное аналитическое изучение этих проблем началось после классической работы Маллинза и Секерки, посвященной росту шарообразной частицы из пересыщенного раствора [3]. Подход, предложенный в [3], нашел широкое применение. В литературе имеются расчеты устойчивости различных форм роста [1,4], учет анизотропии поверхностного натяжения и кинетического коэффициента кристаллизации [5], рассмотрение следующих порядков малости (выше первого) при анализе на устойчивость [6] и т.д. Однако во всех этих работах пренебрегают зависимостью коэффициента диффузии D от концентрации пересыщенного раствора C , полагая D равным константе. Вместе с тем исследование физико-химических свойств растворов солей демонстрирует сложное поведение D в зависимости от C , наиболее ярко выраженное в метастабильной области (так, $D(C)$ уменьшается до нуля в точке, разделяющей метастабильную и лабильную области) [7–9]. Поскольку основной причиной потери устойчивости растущим кристаллом является неоднородность диффузионного поля [3], то представляется важным провести анализ на устойчивость, принимая во внимание зависимость коэффициента диффузии от концентрации.

Данный анализ выполнен на примере роста из пересыщенного раствора шарообразной частицы. Задача формулируется аналогично работе [3], но предполагается, что D зависит от C . Так как явный вид этой функции в общем случае неизвестен, то, следуя [9], считается

$$D(C) = D_\infty(1 + A(C - C_\infty)); \quad A = \frac{1}{D_\infty} \left. \frac{\partial D(C)}{\partial C} \right|_{C=C_\infty}, \quad (1)$$

где C_∞ — концентрация пересыщенного раствора вдали от поверхности кристалла, D_∞ — коэффициент диффузии при $C = C_\infty$.

С учетом (1) математическая постановка задачи имеет вид

$$\Delta C + A \nabla((C - C_\infty) \nabla C) = 0, \\ C(r \rightarrow \infty) = C_\infty, \quad C_S = C_0(1 + \Gamma K), \quad (2)$$

где Γ — капиллярная постоянная [3], C_S — концентрация у поверхности, K — кривизна поверхности.

Решая уравнение (2), получим концентрацию раствора на расстоянии r от центра сферы

$$C(r) = \frac{1}{A} \left(\sqrt{1 + (G_1^2 - 1)R/r - 1} \right) + C_\infty, \quad (3)$$

где $G_1 = A(C_R - C_\infty) + 1$; $C_R = C_0(1 + 2\Gamma/R)$ — концентрация на поверхности кристалла, C_0 — равновесная концентрация у прямолинейной границы, R — радиус растущего шара.

Если $A \rightarrow 0$, то $C = C_\infty + (C_R - C_\infty)R/r$, что совпадает с результатом, полученным в работе [3]. На рис. 1 представлено поле концентрации шарообразного кристалла. Видно, что для $A > 0$ изменение концентрации вблизи поверхности сферы происходит более резко, а при $A < 0$ — менее резко по сравнению с решением при $A = 0$. Исходя из этого можно предположить, что для отрицательных A (согласно [7–9], обычно $A < 0$) критический радиус устойчивости кристалла должен увеличиться. Покажем это строго и найдем количественное значение радиуса устойчивости.

Распределение концентрации у слабо искаженной сферы (используются возмущения в форме сферических

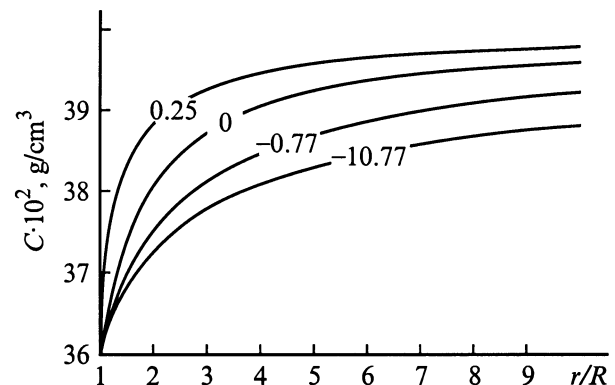


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора C вокруг растущего шарообразного кристалла от относительного расстояния до центра сферы r/R для различных значений A . График построен при $C_0 = 0.36 \text{ г/см}^3$, $C_\infty = 0.40 \text{ г/см}^3$, $\Gamma = 10^{-7} \text{ см}$, $R = 10^{-4} \text{ см}$.

гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ [3]) запишется

$$C(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{A} \left\{ \sqrt{1 + \frac{(G_1^2 - 1)R}{r}} - 1 \right\} + \frac{C_0 \Gamma G_1 (l+2)(l-1) + (G_1^2 - 1)R/(2A)}{\sqrt{1 + (G_1^2 - 1)R/r}} \times \frac{R^{l-1}}{r^{l+1}} \delta Y_{lm} + C_\infty, \quad (4)$$

где l — номер сферической гармоники, δ — амплитуда сферической гармоники ($\delta(t)/R \ll 1$).

Как и в [3], будем считать, что плоскость, касательная к поверхности частицы, бесконечно мало отклоняется от плоскости, касательной к исходной сфере, тогда скорость растущей частицы равна

$$V = \frac{dR}{dt} + \frac{d\delta}{dt} Y_{lm} = \frac{-D_\infty}{C_{sol} - C_R} \left(\frac{G_1^2 - 1}{2AR} \left(1 + \frac{l-1}{R} \delta Y_{lm} + \frac{2AC_0 \Gamma (l+2)}{R^2 G_1} \delta Y_{lm} \right) + 2C_0 \Gamma G_1 L (l-1) \frac{\delta Y_{lm}}{R^3} \right), \quad (5)$$

где C_{sol} — плотность вещества в твердой фазе, $L = (l+1)(l+2)/2$.

Используя (5), получим скорость возрастания амплитуды сферической гармоники

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{-D_\infty}{2AR^2(C_{sol} - C_R)} \left((G_1^2 - 1)(l-1) + 2AC_0 \Gamma (G_1^2 l^2 - 1)(l+2)/(G_1 R) \right) \delta Y_{lm}. \quad (6)$$

Приравняв выражение (6) к нулю, можно определить критический радиус устойчивости. Несмотря на нелинейность этого уравнения, физический смысл имеет лишь один корень, определенный при $A < 2/3(C_\infty - C_0)^{-1}$ (следствие того, что критический радиус должен быть больше радиуса критического зародыша $R^* = 2C_0 \Gamma / (C_\infty - C_0)$),

$$R_{crit} = R_{MS} K,$$

$$K = \frac{1 - G_2(3(l-1) + l^2(l+2)) + \sqrt{(1 - G_2 l^2(l+2))^2 + G_2(l+2)(l^2+3)/(1+L)}}{2 - 3G_2(1+L)(l-1)}, \quad (7)$$

где $G_2 = A(C_\infty - C_0)/(1+L)(l-1)$; $R_{MS} = R^*(1+L)$ — критический радиус, найденный в работе [3].

В зависимости от того, больше или меньше радиус растущей сферы по сравнению с R_{crit} , возмущающая гармоника l возрастает или убывает. График изменения критического радиуса в зависимости от безразмерного параметра $A(C_\infty - C_0)$ представлен на рис. 2. Видно, что учет концентрационной зависимости коэффициента диффузии может привести к увеличению критического

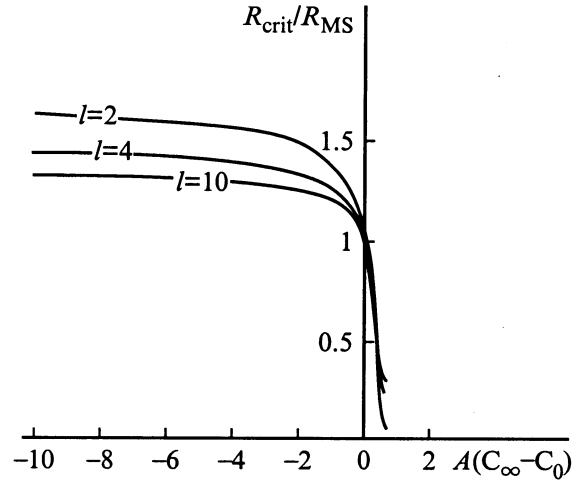


Рис. 2. Отношение критического радиуса к радиусу, полученному Маллинзом и Секеркой [3], R/R_{MS} как функция безразмерного параметра $A(C_\infty - C_0)$ для $l = 2, 4, 10$.

радиуса устойчивости более чем в полтора раза по сравнению R_{MS} . Отметим, что отношение R_{crit} к R_{MS} достаточно слабо зависит от номера возмущающей гармоники и относительно быстро выходит на насыщение при изменении $A(C_\infty - C_0)$.

Предполагая, что $A(C_\infty - C_0)$ мало, можно преобразовать выражение (7) к более удобному виду

$$R_{crit} = R \left\{ 1 - A(C_\infty - C_0) \frac{(l^2 + 3)(l+2)L}{4(l-1)(1+L)^2} \right\}. \quad (8)$$

Таким образом, в настоящей работе впервые, учитывая зависимость коэффициента диффузии от концентрации, произведен анализ на устойчивость и найдено аналитическое выражение для критического радиуса устойчивости растущего шара. Диффузионная поправка может привести к значительному увеличению критического радиуса устойчивости.

Список литературы

- [1] Langer J.S. // Rev. Mod. Phys. 1980. vol. 52. N 1. P. 1–28.
- [2] Langer J.S. // Physics Today. 1992. Vol. 45. N 10. P. 24–31.
- [3] Millins W.W., Sekerka R.F. // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. N 2. P. 323–329.
- [4] Coriell S.R., Parker L. // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. N 2. P. 632–637.
- [5] Brener E.A., Melnikov V.I. // Adv. Phys. 1991. Vol. 40. N 1. P. 53–97.
- [6] Debroy P.P., Sekerka R.F. // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. N 5. P. 4608–4620.
- [7] Sorell L., Myerson A.S. // AIChE J. 1982. Vol. 28. N 5. P. 772–775.
- [8] Chang Y.C., Myerson A.S. // AIChE J. 1985. Vol. 31. N 6. P. 890–894.
- [9] Izmailov A.F., Myerson A.S. // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 52. N 1. P. 805–812.