

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ–КРИСТАЛЛ

*Д. В. Александров**

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 29 апреля 2009 г.

Теоретически исследован процесс изотермического испарения летучего компонента из твердых тел, которые покрыты слоем жидкой фазы. Рассмотрены бинарные соединения, в которых жидкая фаза, покрывающая твердый материал, появляется как продукт его термического разложения. Показано, что для рассматриваемых процессов время релаксации концентрационного поля много меньше характерного времени перемещения границы плавления, т.е. в каждый момент времени профиль концентрации примеси в слое жидкости является линейной функцией пространственной координаты. Сформулирована новая нелинейная модель процесса испарения в системе твердое тело–жидкость–вакуум, которая является моделью стефановского типа с двумя движущимися границами фазовых переходов — границами испарения и плавления. Найдены точные аналитические решения этой нелинейной модели. Показано, что граница плавления движется быстрее границы испарения, следствием чего является увеличение протяженности слоя жидкости, а увеличение коэффициента испарения ускоряет рост толщины пленки жидкости. Продемонстрировано, что с течением времени концентрационный профиль претерпевает самоподобное смещение, а возрастание коэффициента испарения приводит к увеличению концентрационного градиента во всем слое жидкости и влияет на границе испарения на концентрацию примеси и на поток испаряющегося с нее компонента.

PACS: 64.70.F-

1. ВВЕДЕНИЕ

Существуют процессы, основанные на испарении летучего компонента из твердого вещества, покрытого тонким слоем жидкости. Определяющими факторами таких процессов является диффузионный перенос компонента через пленку жидкости и ее химическая природа. На практике особый интерес представляет информация о временной зависимости интенсивности испарения. Математическая трудность решения таких задач связана прежде всего с наличием двух движущихся границ фазового перехода: границы испарения и границы плавления [1]. Присутствие подвижных границ означает, что с математической точки зрения данные процессы описываются нелинейными моделями типа Стефана (см., например, [2, 3]), общих методов решения которых не существует и каждая отдельная ситуация требует специального анализа. По этой причине, по-видимому,

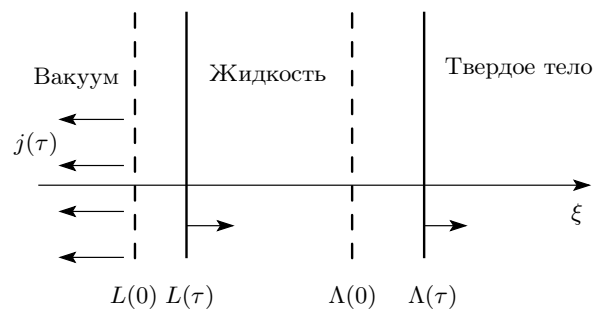


Рис. 1. Схематическая диаграмма процесса. Штриховые линии обозначают координаты межфазных границ в начальный момент времени

ранее в основном анализировались лишь частные случаи испарения летучих компонентов в более простых системах типа жидкость–газ [4–7].

Следуя работам [1, 8], рассмотрим бинарные системы, в которых жидкая фаза, покрывающая твердое тело, может появиться как продукт его хими-

*E-mail: Dmitri.Alexandrov@usu.ru

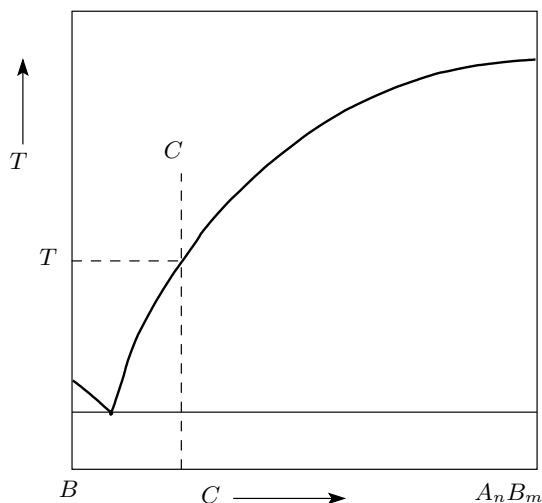


Рис. 2. Диаграмма состояния $B-A_nB_m$

ческого разложения. Будем считать, что идет процесс изотермического испарения в вакуум системы, состоящей из кристаллов A_nB_m и равновесной с ними при температуре T жидкости с концентрацией C , которая изолирует твердую фазу от внешней среды (рис. 1, 2). Также примем, что при температуре процесса давление пара компонентов $p_A/p_B \gg 1$ (согласно данным работы [8], это отношение может быть порядка 10^8 и более). Здесь под B понимается менее летучий компонент системы, скорость испарения которого много меньше, чем у компонента A . Поток испаряющегося компонента, когда концентрация последнего в слое жидкости невелика, может быть представлен в виде [1] $j = \alpha C_A$, где $\alpha = aM_B K / \rho \sqrt{2\pi M_A RT}$, a — коэффициент испарения, M_A и M_B — молекулярные массы компонентов A и B , K — константа Генри, ρ — плотность жидкости, R — универсальная газовая постоянная, C_A — концентрация компонента A на поверхности испарения. Для рассматриваемой бинарной системы (например, интерметаллического соединения, фазовая диаграмма которого приведена на рис. 2) при испарении летучего компонента A граница $L(\tau)$ вакуум–жидкость начинает двигаться, а возникающий при этом градиент концентрации распространяется в глубь жидкости, захватывая все новые области, пока не достигнет границы $\Lambda(\tau)$ жидкость–твердое тело. Дальнейшее уменьшение концентрации компонента A в слое жидкости приводит к плавлению кристаллов, что восстанавливает равновесие на границе $\Lambda(\tau)$, а сама она при этом начинает двигаться. В начальный момент времени $\tau = 0$ жидкий слой занимает область $-L_0 < \xi < 0$, а твердая фаза — $\xi > 0$

(рис. 1). Летучий компонент A при $\tau = 0$ распределен в жидкой и твердой фазах равномерно с концентрациями соответственно C_s/k и C_s (C_s — концентрация компонента A в кристаллах A_nB_m , $k \gg 1$ — коэффициент распределения). При $\tau > 0$ начинается процесс испарения атомов вещества A в вакуум (рис. 1).

2. МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Перенос компонента A в слое жидкости описывается уравнением диффузии примеси

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}, \quad L(\tau) < \xi < \Lambda(\tau), \quad \tau > 0, \quad (1)$$

где C — концентрация компонента A , а D — его коэффициент диффузии в слое жидкости. Граничные условия на движущихся границах фазовых превращений имеют вид [1, 8]:

$$C \frac{dL}{d\tau} = -D \frac{\partial C}{\partial \xi} + \alpha C, \quad \xi = L(\tau), \quad \tau > 0, \quad (2)$$

$$\rho \frac{dL}{d\tau} = \alpha C_A = \alpha C, \quad \xi = L(\tau), \quad \tau > 0, \quad (3)$$

$$\frac{C_s}{k} \frac{d\Lambda}{d\tau} + D \frac{\partial C}{\partial \xi} = C_s \frac{d\Lambda}{d\tau}, \quad \xi = \Lambda(\tau), \quad \tau > 0, \quad (4)$$

$$C = \frac{C_s}{k}, \quad \xi = \Lambda(\tau), \quad \tau > 0. \quad (5)$$

Для замыкания постановки задачи запишем начальные условия в следующем виде:

$$C = \frac{C_s}{k}, \quad \Lambda(0) = 0, \quad L(0) = -L_0, \quad \tau = 0. \quad (6)$$

Здесь $L(\tau)$ и $\Lambda(\tau)$ — неизвестные границы; условия (2) и (3) отражают баланс массы на границе испарения $L(\tau)$, условие (4) выражает баланс массы на границе плавления $\Lambda(\tau)$, условие (5) является условием равновесия на той же границе.

В работах [1, 8] были построены асимптотические решения модели (1)–(6) с помощью разложения решений в бесконечные ряды по параметру $\beta = \alpha L_0 / D$ (отметим, что этот параметр не всегда является малым). Эти решения показывают, что граница испарения $L(\tau)$ движется намного медленнее границы плавления $\Lambda(\tau)$, а концентрационный профиль в слое жидкости является практически линейной функцией пространственной координаты ξ

во все моменты времени. Это обстоятельство, к сожалению, не обсуждаемое в работах [1, 8], является общим свойством рассматриваемых процессов и приводит к новой, более простой формулировке задачи с подвижными границами, которая допускает аналитическое решение в духе термодиффузионной задачи Стефана о затвердевании бинарной системы [3, 9, 10]. Чтобы продемонстрировать сказанное, оценим отношение времени релаксации концентрационного поля τ_D к характерному времени τ_Λ перемещения границы $\Lambda(\tau)$. Для указанных времен имеем следующие оценки:

$$\tau_D \sim \frac{\Lambda^2}{D}, \quad \tau_\Lambda \sim \frac{\Lambda}{d\Lambda/d\tau}.$$

Граничное условие (4) позволяет выразить скорость $d\Lambda/d\tau$ перемещения границы испарения через поток $D\partial C/\partial \xi$ при $\xi = \Lambda(\tau)$. Оценивая этот поток как $D\partial C/\partial \xi \sim DC_s/(k\Lambda)$, для отношения указанных времен получим $\tau_\Lambda/\tau_D \sim (k-1)$ или при $k \gg 1$ имеем $\tau_D/\tau_\Lambda \ll 1$. Эта оценка показывает, что концентрационный профиль успевает релаксировать к линейному распределению на временах характерного перемещения межфазных границ. Поэтому распределение концентрации примеси в слое жидкости в каждый момент времени является линейной функцией пространственной координаты:

$$C(\xi, \tau) = C_1(\tau) + C_2(\tau)\xi, \quad L(\tau) < \xi < \Lambda(\tau), \quad (7)$$

где $C_1(\tau)$ и $C_2(\tau)$ определяются из решения задачи.

Подстановка концентрационного профиля (7) в граничные условия (2)–(5) приводит к следующим выражениям:

$$C_1(\tau) = \frac{C_s}{k} - \frac{(k-1)C_s}{kD} \Lambda(\tau) \frac{d\Lambda}{d\tau},$$

$$C_2(\tau) = \frac{(k-1)C_s}{kD} \frac{d\Lambda}{d\tau},$$

$$\frac{\rho k}{C_s} \frac{dL}{d\tau} = \alpha \left[1 + \frac{k-1}{D} (L - \Lambda) \frac{d\Lambda}{d\tau} \right], \quad (8)$$

$$(k-1) \frac{d\Lambda}{d\tau} = \left(\alpha - \frac{dL}{d\tau} \right) \left[1 + \frac{k-1}{D} (L - \Lambda) \frac{d\Lambda}{d\tau} \right]. \quad (9)$$

Поскольку скорость движения границы $L(\tau)$ на несколько порядков меньше приведенного коэффициента испарения α [1], выражение (9) представим в виде

$$(k-1) \frac{d\Lambda}{d\tau} = \alpha \left[1 + \frac{k-1}{D} (L - \Lambda) \frac{d\Lambda}{d\tau} \right]. \quad (10)$$

Приравнивая теперь левые части выражений (8) и (10) и интегрируя получившееся уравнение с учетом начальных условий (6), находим соотношение между границами фазовых превращений:

$$L(\tau) = \frac{(k-1)C_s}{k\rho} \Lambda(\tau) - L_0. \quad (11)$$

Исключая сейчас $L(\tau)$ из выражений (8) и (11), получаем уравнение для определения границы плавления

$$K_1 \frac{d\Lambda^2}{d\tau} - K_2 \frac{d\Lambda}{d\tau} + 1 = 0, \quad (12)$$

где

$$K_1 = \frac{k-1}{2D} \left(\frac{(k-1)C_s}{k\rho} - 1 \right),$$

$$K_2 = (k-1) \left(\frac{L_0}{D} + \frac{1}{\alpha} \right).$$

Интегрирование уравнения (12) с учетом начального условия (6) дает закон движения границы плавления

$$\Lambda(\tau) = \frac{K_2 - \sqrt{K_2^2 - 4K_1\tau}}{2K_1}. \quad (13)$$

Выражения (11) и (13) показывают, что межфазные границы движутся в соответствии с прямой пропорциональностью квадратному корню из времени, что является характерной чертой многих автомодельных процессов.

Граничное условие (3) и законы движения границ (11) и (13) позволяют теперь определить поток, испускаемый с границы $\xi = L(\tau)$:

$$j(\tau) = \rho \frac{dL}{d\tau} = \frac{(k-1)C_s}{k\sqrt{K_2^2 - 4K_1\tau}}. \quad (14)$$

Рассматриваемый в работе метод применим для решения задач испарения в системах вакуум–жидкость–твердое тело, имеющих различные пространственные геометрии. Одной из важных геометрий процесса является цилиндрическая, так как она описывает испарение летучего компонента с поверхности проволоки при нанесении покрытий на внутреннюю часть тел цилиндрической формы [11, 12]. Поэтому рассмотрим процесс испарения с поверхности подобной проволоки, покрытой пленкой жидкости. Будем считать, что проволока достаточно длинная, что позволяет рассматривать процесс в полярных координатах (радиальную переменную обозначим, как и ранее, через ξ). В процессе испарения твердая и жидкая фазы соответственно занимают области $\xi > \Lambda(\tau)$ и $L(\tau) < \xi < \Lambda(\tau)$ (по

аналогии с рассмотренным выше случаем, координатная ось направлена от жидкости к твердой фазе). Распределение концентрации примеси в слое жидкости в этой системе примет вид:

$$C(\xi, \tau) = C_3 + C_4 \ln \xi, \quad L(\tau) < \xi < \Lambda(\tau). \quad (15)$$

Остальные граничные условия будут иметь прежний вид. Рассуждая аналогично рассмотренному выше методу, получаем следующее решение задачи:

$$C_3(\Lambda) = \frac{C_s}{k} - C_4 \ln \Lambda, \quad C_4(\Lambda) = \frac{\rho s}{D} \Lambda \left(\frac{d\tau}{d\Lambda} \right)^{-1}, \quad (16)$$

$$L(\Lambda) = \sqrt{L_0^2 + s [\Lambda^2 - \Lambda_0^2]}, \quad s = \frac{(k-1)C_s}{\rho k}, \quad (17)$$

$$\tau(\Lambda) = \frac{k\rho}{\alpha C_s} [L(\Lambda) - L_0] - \frac{k-1}{D} \left[\frac{\Lambda^2}{2} \ln \frac{L(\Lambda)}{\Lambda} - \frac{\Lambda_0^2}{2} \ln \frac{L_0}{\Lambda_0} + \frac{b}{2s} \ln \frac{L(\Lambda)}{L_0} \right], \quad b = L_0^2 - s\Lambda_0^2, \quad (18)$$

$$j(\Lambda) = \frac{(k-1)C_s\Lambda}{kL(\Lambda)} \left(\frac{d\tau}{d\Lambda} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Здесь Λ_0 и L_0 — координаты границ плавления и испарения в начальный момент времени. Выражения (15)–(19) дают полное решение задачи в параметрическом виде, где параметром является положение границы плавления.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рис. 3 и 4 показаны распределения относительной концентрации, определяемые формулой (7), и временные зависимости протяженности слоя жидкости и относительного потока, описываемого выражением (14). Относительный поток вычислен с помощью найденного в работах [1, 8] потока

$$j_a(\tau) = \frac{\alpha C_s}{k} \left[1 + \beta \left(1 - \frac{C_s}{k\rho} \right) \left(\exp \left(-\frac{\pi^2 D \tau}{4L_0^2} \right) - 1 \right) \right]$$

с помощью асимптотических разложений. Нетрудно заметить, что известное ранее асимптотическое решение $j_a(\tau)$ отличается от найденного потока $j(\tau)$ как на малых, так и на больших временах протекания процесса (при $\tau > 10^4$ с отношение потоков является возрастающей функцией и становится больше единицы, как и на малых временах).

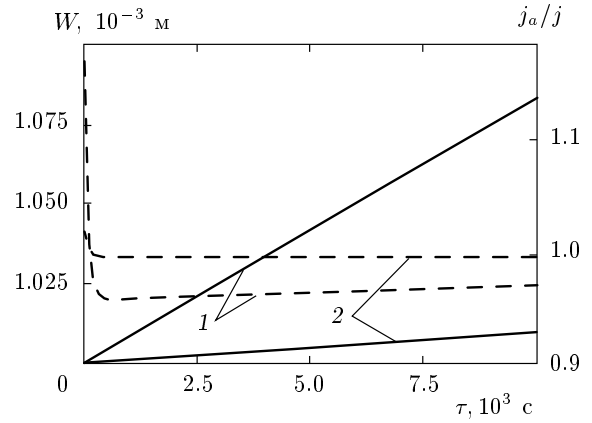


Рис. 3. Зависимости толщины слоя жидкости $W(\tau) = \Lambda(\tau) - L(\tau)$ (сплошные линии) и относительного потока j_a/j (штриховые) от времени при различных значениях приведенного коэффициента испарения ($1 - \alpha = 10^{-6}$ м/с, $2 - \alpha = 10^{-7}$ м/с). Расчетные параметры системы выбирались в соответствии с работой [8] на основе данных о сплавах IA-Ga, IA-In и IA-Sn (IA = Na, K, Rb, Cs): $D = 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $L_0 = 10^{-3}$ м, $\rho = 5 \cdot 10^3$ кг/м³, $k = 100$, $C_s = 10$ кг/м³

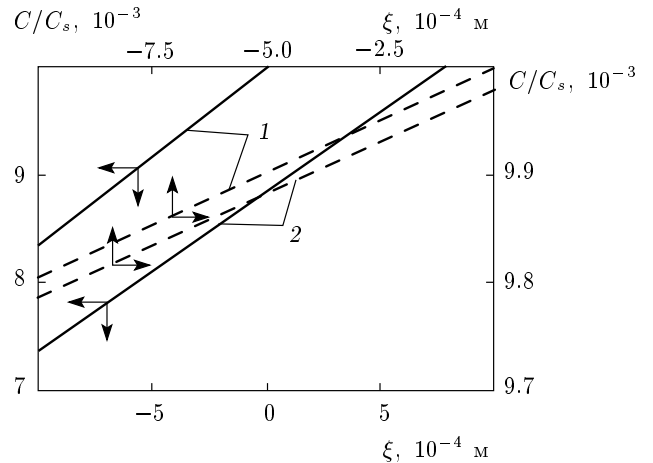


Рис. 4. Распределение относительной концентрации в слое жидкости в различные моменты времени ($1 - \tau = 10^2$ с, $2 - \tau = 10^5$ с). Сплошные и штриховые линии построены соответственно при $\alpha = 10^{-6}$ м/с и $\alpha = 10^{-7}$ м/с

При увеличении коэффициента α , ответственного за интенсивность испарения, отличие этих двух потоков друг от друга увеличивается. Специально подчеркнем, что соотношение (14), как и все найденные в настоящей работе решения, тоже является приближенным. Однако, в отличие от асимптотиче-

ской теории, развитой в работах [1, 8] с помощью разложений искомых функций в степенные ряды по малому параметру β , рассматриваемый здесь метод является достаточно общим для задач указанного типа, так как он опирается на оценку отношения характерных времен процесса $\tau_D/\tau_\Lambda \ll 1$, которое не зависит от параметров системы (кроме параметра k , величина которого существенно больше единицы). На рис. 3 видно, что граница плавления движется быстрее границы испарения, следствием чего является увеличение протяженности слоя жидкости, причем усиление интенсивности испарения (увеличение α) ускоряет рост толщины пленки жидкости. Рисунок 4 показывает, что с ростом времени уменьшается концентрация примеси на границе испарения, что полностью согласуется с сопутствующим увеличением толщины слоя жидкости. При фиксированном значении коэффициента α с течением времени концентрационный профиль претерпевает самоподобное (почти параллельное самому себе) смещение, что свидетельствует о скейлинговых свойствах этого распределения [13, 14]. Увеличение интенсивности испарения (возрастание α) приводит к увеличению концентрационного градиента во всем слое, занимаемом жидкостью, и влияет на концентрацию примеси на границе испарения (как в сторону ее увеличения, так и в сторону ее уменьшения на различных временах процесса), а значит, и на поток испаряющегося с нее компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-01-00298, 09-08-00844, 07-03-96069 Урал, 07-01-96091 Урал) и Министерства образования и науки РФ в рамках проекта 2.1.1/2571.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Мансуров, К. А. Чунтонов, ЖФХ **69**(4), 727 (1995).
2. Л. И. Рубинштейн, *Проблема Стефана*, Звайгзне, Рига (1967).
3. Д. В. Александров, ЖЭТФ **135**, 942 (2009).
4. Д. Хирс, Д. Паунд, *Испарение и конденсация*, Металлургия, Москва (1966).
5. В. П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, Наука, Москва (1972).
6. И. А. Ябло, П. П. Золотарев, ЖФХ **60**(2), 371 (1986).
7. Б. М. Манзон, Г. И. Рамендик, ЖФХ **61**(4), 1070 (1987).
8. К. А. Chuntonov and V. V. Mansurov, *Vacuum* **47**(5), 463 (1996).
9. Д. В. Александров, А. П. Малыгин, ДАН **411**(3), 390 (2006).
10. Д. В. Александров, И. Г. Низовцева, ДАН **419**(2), 262 (2008).
11. K. Chuntonov, J. Setina, A. Ivanov, and D. Permikin, *J. Alloys Compd.* **460**, 357 (2008).
12. K. Chuntonov, A. Ivanov, and D. Permikin, *J. Alloys Compd.* **456**, 187 (2008).
13. Д. В. Александров, А. О. Иванов, ДАН **385**(3), 323 (2002).
14. D. V. Alexandrov, S. V. Bulitcheva, M. E. Komarovski, and A. P. Malygin, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5**(3), 635 (2003).