

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 170—175.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-170-175

УДК 621.315:548.55

Анализ гидродинамики при синтезе кристаллов из водно–солевых растворов*

© 2021 г. А. И. Простомолотов✉, Н. А. Вerezub

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия*

✉ Автор для переписки: aprosto@inbox.ru

Аннотация. Структура течения и массоперенос в кристаллизаторах определяют уровень солевого пересыщения раствора вблизи поверхности кристаллизации. Однако экспериментальное определение такого пересыщения затруднительно. Поэтому актуально развитие адекватных численных моделей для исследования течения и массопереноса в реальных кристаллизаторах. Средствами моделирования исследовалась эффективность принципиально новых экспериментальных схем процесса для устойчивого роста кристаллов дигидрофосфата калия (KDP).

Ключевые слова: рост кристаллов, водно–солевые растворы, пересыщение, гидромеханика

Благодарности: Работа выполнена по теме госзадания № АААА–А20–120011690136–2.

Для цитирования: Простомолотов А.И., Вerezub Н.А. Анализ гидродинамики при синтезе кристаллов из водно–солевых растворов. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 170—175. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-170-175>

Analysis of hydrodynamics in the synthesis of crystals from aqueous salt solutions

A. I. Prostromolotov✉, N. A. Verezub

*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences,
101–1 Vernadskogo Ave., Moscow 119526, Russia*

✉ Corresponding author: aprosto@inbox.ru

Abstract. The flow structure and mass transfer in crystallizers determine the level of salt supersaturation of the solution near the crystallization surface. However, experimental determination of such

supersaturation is difficult. Therefore, it is important to develop adequate numerical models for studying the flow and mass transfer in real molds. Simulation tools were used to study the effectiveness of fundamentally new experimental schemes of the process for the stable growth of KDP crystals.

Keywords: crystal growth, aqueous salt solutions, supersaturation, hydromechanics

Acknowledgment: The work was carried out on the topic of state assignment No. AAAA–A20–120011690136–2.

For citation: Prostomolotov A.I., Verezub N.A. Analysis of hydrodynamics in the synthesis of crystals from aqueous salt solutions. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 170–175. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-170-175>

Введение

Характер течения и массопереноса в кристаллизаторах определяют уровень солевого пересыщения раствора вблизи поверхности кристаллизации. Однако экспериментальное определение такого пересыщения затруднительно. Поэтому актуально развитие адекватных численных моделей для исследования течения и массопереноса в реальных кристаллизаторах. Средствами моделирования исследовалась эффективность принципиально новых экспериментальных схем процесса для устойчивого роста кристаллов дигидрофосфата калия (KDP).

В экспериментальных и теоретических [1] исследованиях показано влияние течения раствора на морфологическую ростовую неустойчивость и образование включений. В частности, направление течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл в значительной степени влияет на возникновение морфологической ростовой неустойчивости. Так, если поток направлен против движения ступеней роста, то морфологическая ростовая устойчивость сохраняется. Напротив, течение раствора по направлению движения ступеней приводит к морфологической неустойчивости. Исследование [2] показало, что повысить морфологическую устойчивость можно при реверсивном течении. Однако при реверсивно вращающемся кристалле не вся его поверхность обтекается реверсивным течением и остаются значительные морфологически неустойчивые участки. В работе [3] показано, что путем изменения ориентации кристалла можно влиять на течение около его поверхности и устранить нежелательные участки низких пересыщений. Актуально развитие адекватных численных моделей для исследования течения и массопереноса в реальных кристаллизаторах. Такие исследования проведены в работе [4],

где исследовались трехмерные, зависящие от времени течения при росте кристаллов KDP и было показано существенное их влияние на рост кристаллов. Расчеты показали, что течение и пересыщение значительно зависят не только от конструкций кристаллизаторов, но и от размеров кристалла, скорости его вращения и скорости роста. Эти исследования были проведены в сопряжении с массообменом на поверхности кристаллизации.

Целью данной работы было выявление особенностей течения и массообмена в растворе вблизи поверхности растущего кристалла, которые могут влиять на локальную (для конкретного места и направления) скорость его роста и образование дефектов.

Математическая модель процессов конвективного массопереноса и кристаллизации из раствора

В действующем кристаллизаторе (рис. 1) за счет ускоренно–замедленного вращения мешалки в растворе возникают колебания скорости течения и концентрации соли. Вблизи кристалла периодические изменения вихревой структуры течения способствуют объемному выравниванию концентрации соли. Однако изменения направления течения потока раствора вблизи границы раствор/кристалл способствуют возникновению морфологической ростовой неустойчивости.

Методический подход реализуется в рамках сплошной среды. При росте KDP кристаллов течение и массоперенос численно моделируются в водном растворе соли, растворяющейся в воде до уровня насыщения при высокой температуре. Затем такой пересыщенный раствор используется для выращивания кристаллов при более низких темпе-

* Краткое сообщение подготовлено по материалам доклада, представленного на III–й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 25–27 октября 2021 г.

ратурах в кристаллизаторах непроточного и проточного типов. Насыщение раствора солью проводилось при более высокой температуре (342 К) до концентрации: $C_{e0} = 1,59503 \cdot 10^{21}$ молекул в 1 см^3 раствора. При рабочей температуре (305 К) равновесная концентрация соли составляла $C_e = 9,98578 \cdot 10^{20}$ молекул в 1 см^3 раствора. По оценке, применявшейся в работе [5], величина пересыщения раствора солью составляла 0,47.

С точки зрения массообмена, в кристаллизаторе происходит объемное выпадение в осадок или осаждение соли на твердые поверхности. Наличие в рас-

творе кристаллических зародышей обуславливает их объемное разраствивание по термодинамическим законам, которые можно рассматривать в сопряжении с упомянутой выше моделью сплошной среды. Значение концентрации соли во втекающем растворе задается как равновесная величина C_{e0} при 342 К, а на кристалле — как величина равновесной концентрации C_e , соответствующая рабочей температуре в кристаллизаторе при 305 К.

Численное решение проведено в осесимметричном приближении методом контрольных объемов. Для определения вектора скорости $\mathbf{V} = (V_r, V_z, V_\theta)$ и давления P в растворе решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности, записываемые в векторном виде следующим образом:

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

где t — время; ρ_0 — плотность раствора; ν — кинематическая вязкость; D — коэффициент диффузии соли. Совместно с уравнениями Навье—Стокса решается уравнение для переноса KDP соли:

$$\frac{\partial M}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)M = D\Delta M, \quad (2)$$

где $M = \rho_0 C$ — концентрация соли в растворе, $C = (C - C_e)/(C_{e0} - C_e)$ — относительная масса соли на 1 кг раствора.

Параметры гидродинамической модели приведены в табл. 1, где также указаны равновесные концентрации соли при 305 и 342 К.

Таблица 1

Параметры гидродинамической модели
Parameters of hydrodynamic model

Параметр	Символ	Размерность	Величина
Динамическая вязкость раствора	$\mu = \nu \rho_0$	кг/м · с	$1,53 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент диффузии соли	D	м ² /с	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Плотность – водно-солевого раствора – кристалла	ρ_0	кг/м ³	1269
	ρ_s	кг/м ³	2338
Равновесная концентрация ($T = 305 \text{ К}$)	C_e	кг/кг р-ра	0,2174
Равновесная концентрация ($T = 342 \text{ К}$)	C_{e0}	кг/кг р-ра	0,3422

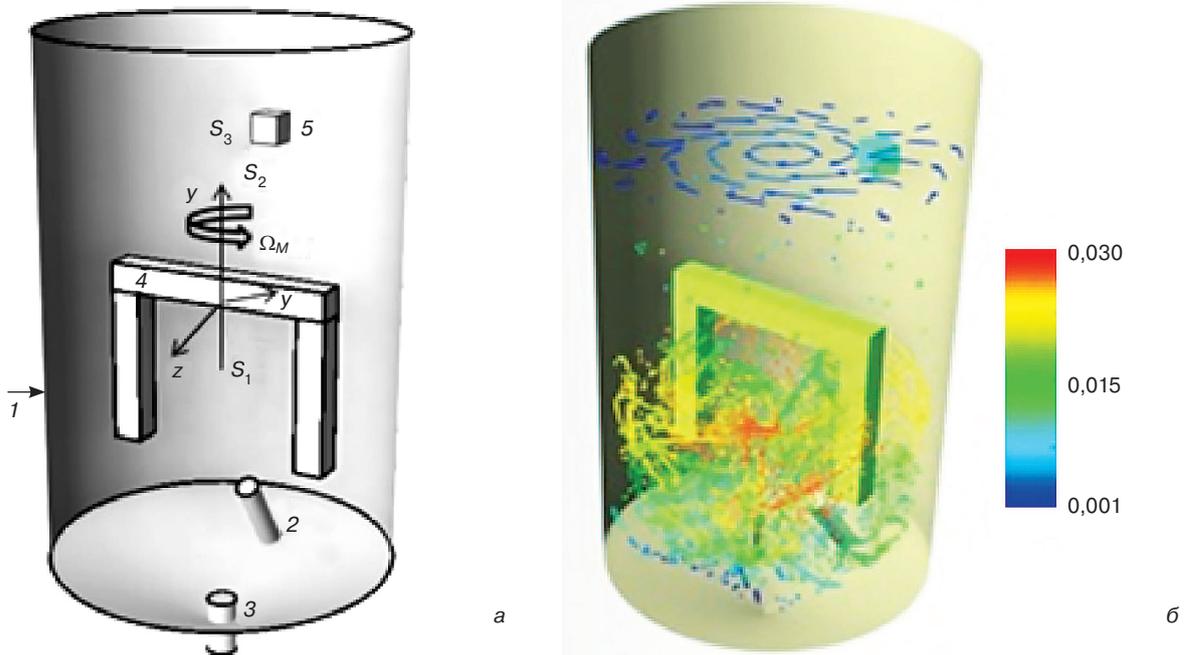


Рис. 1. Действующий кристаллизатор: а — математическая модель (1 — контейнер; 2, 3 — трубки втекания и вытекания раствора; 4 — мешалка; 5 — кристалл. S_1, S_2, S_3 — датчики); б — траектории течения при ускоренно-замедленном вращении мешалки $\Omega_M = \pm 9 \text{ рад/с}$, цветом показан модуль скорости [м/с]

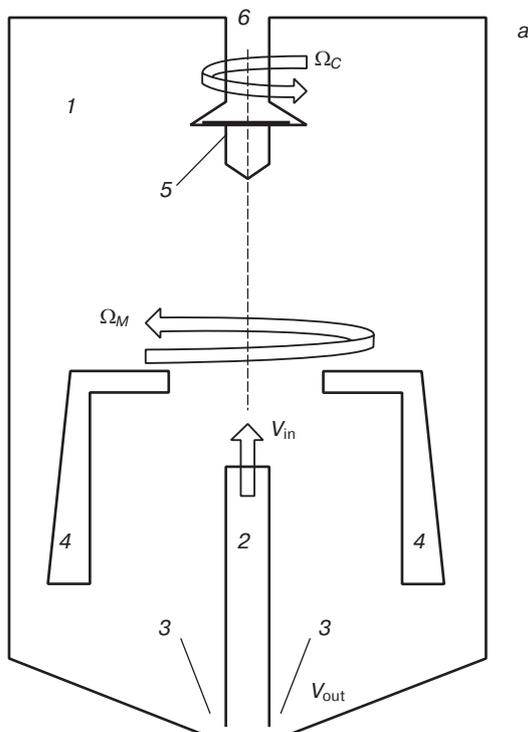
Fig. 1. Operating crystallizer: (a) mathematical model (1 is container, 2 and 3 is tubes of solution inflow and outflow, 4 is mixer, 5 is crystal; S_1, S_2 and S_3 is sensors); (b) flow trajectories at accelerated-decelerated rotation of the stirrer $\Omega_M = \pm 9 \text{ rad/s}$, color shows velocity modulus [m/s]

Для расчета по уравнениям (1)—(2) задаются следующие граничные условия для искомых распределений скорости и концентрации соли: на участке втекания раствора из трубки задается скорость струи и концентрация соли ($V_r = 0, V_z = V_{in}, V_\theta = 0, C = C_{e0}$); на отверстии вытекания раствора из кристаллизатора задается скорость с учетом сохранения массы раствора V_{out} и соответствующий солевой поток; на стенках кристаллизатора скорость и солевые потоки задаются равными нулю; на мешалке задаются компоненты скорости ($V_r = 0, V_z = 0, V_\theta = \Omega_M \times r$); на поверхности растущего кристалла задаются компоненты скорости ($V_r = 0, V_z = 0, V_\theta = \Omega_C \times r$), а для переноса соли задается соотношение баланса масс:

$$\rho_o D \frac{\partial C}{\partial n} = R(\rho_s - C_e \rho_o), \quad (3)$$

где R — скорость кристаллизации, рассчитываемая по термодинамической формуле (4), которая сопрягает гидродинамическую макромодель и термодинамическую микромодель [2]. В этой формуле используются параметры из табл. 2:

$$R = \frac{\beta C_e h k T \sigma_o^2}{19\alpha}. \quad (4)$$



Результаты расчетов для действующего кристаллизатора

Течение раствора изучалось для математической модели действующего кристаллизатора, показанной на рис. 1, а. Раствор полностью заполняет контейнер (1), гидродинамические потоки в котором вызваны втеканием раствора из трубки (2) и его вытеканием через трубку (3), а также действием внутренней вращающейся мешалки (4). На структуру потоков также оказывает влияние форма и расположение модели кристалла (5). Размеры составляют: радиус кристаллизатора 0,06 м, его вы-

Таблица 2

Параметры для расчета скорости кристаллизации грани (100)

Parameters for calculating the crystallization rate of the face (100)

Параметр	Символ	Размерность	Величина
Константа Больцмана	k	Дж/К	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Кинетический коэффициент (305 К)	β	м/с	$9,55 \cdot 10^{-5}$
Удельная энергия ступени на грани	α	Дж/м ²	$1,95 \cdot 10^{-2}$
Высота ступени на грани	h	м	$7 \cdot 10^{-10}$
Начальное пересыщение σ_o	σ_o	—	0,09

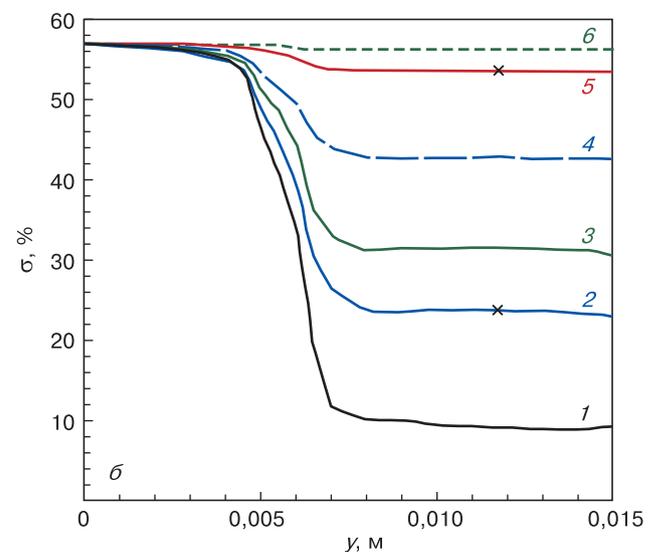


Рис. 2. Модернизированный кристаллизатор: а — математическая модель (1 — контейнер; 2, 3 — трубки для втекания и вытекания раствора; 4 — мешалка; 5 — кристалл); б — распределения солевого пересыщения на кристалле: 1 — $V_{in} = 0,03$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с; 2 — $V_{in} = 0,3$ м/с, $\Omega_M = -4$ рад/с; 3 — $V_{in} = 0,9$ м/с, $\Omega_M = -4$ рад/с; 4 — $V_{in} = 0,3$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с; 5 — $V_{in} = 0,6$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с; 6 — $V_{in} = 0,9$ м/с, $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с («x» на рис. 2, б: кривая 2 — «плохой» режим, кривая 5 — «хороший»)

Fig. 2. Modernized crystallizer: (a) mathematical model (1 is container, 2 and 3 is tubes for solution inflow and outflow, 4 is stirrer, 5 is crystal); (б) distributions of salt supersaturation on the crystal: 1 — $V_{in} = 0.03$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s; 2 — $V_{in} = 0.3$ m/s, $\Omega_M = -4$ rad/s; 3 — $V_{in} = 0.9$ m/s, $\Omega_M = -4$ rad/s; 4 — $V_{in} = 0.3$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s, $\Omega_C = 0.5$ rad/s; 5 — $V_{in} = 0.6$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s, $\Omega_C = 0.5$ rad/s; 6 — $V_{in} = 0.9$ m/s, $\Omega_M = -1$ rad/s, $\Omega_C = 0.5$ rad/s (“x” in Fig. 2, б: curve 2 is “bad” mode, curve 5 is “good”)

сота 0,185 м; кристалл имеет вид кубика с размером грани 0,01 м.

Течение в кристаллизаторе проанализировано при втекании раствора со скоростью $V_{in} = 0,625$ м/с и ускоренно–замедленном вращении мешалки: ускорение в одну сторону +9 рад/с, остановка на 2 с, ускорение в другую сторону –9 рад/с (рис. 1, б). Временные изменения скорости течения регистрировались датчиками скорости: S_1, S_2, S_3 . Из анализа этого варианта следует, что в центральной части контейнера раствор вовлечен в интенсивное вращательное движение, которое в основном способствует его хорошему перемешиванию вблизи вращающейся мешалки. Однако вдали от мешалки существуют только вторичные потоки. Их влияние слабое на массоперенос соли вблизи кристалла.

Результаты расчетов для модернизированного кристаллизатора

Для создания направленного ламинарного обтекания кристалла рассмотрен модернизированный кристаллизатор тех же размеров (рис. 2, а), но имеющий осесимметричное размещение внутренних компонент (трубок, мешалки, кристалла). Такая конструкция позволяет создать осесимметричное направленное и вращательное течение в кристаллизаторе, управление которым дает возможность управления направлением и скоростью течения раствора, обтекающего растущий кристалл, что отвечает требованиям теории послойной кристаллизации. В данном случае также выбрана осесимметричная форма кристалла и его центрально–симметричное размещение. Размеры кристалла: диаметр 0,01 м, длина 0,015 м.

Выбор гидродинамических параметров при работе данного кристаллизатора определялся необходимостью создания ламинарного и достаточно высокоскоростного тангенциального обтекания поверхности кристалла за счет оптимального сочетания скорости втекающей из трубки струи и скоростей вращения мешалки и кристалла. Течения раствора исследовались путем изменения скоростных параметров $V_{in}, \Omega_M, \Omega_C$.

Установлено, что оптимальные течения, обеспечивающие высокое пересыщение вблизи кристалла,

соответствуют высокой скорости втекания раствора ($V_{in} = 0,6$ и $0,9$ м/с) при следующих скоростях вращения мешалки и кристалла: $\Omega_M = -1$ рад/с, $\Omega_C = 0,5$ рад/с. В этом случае направленное течение более сильное и его еще усиливает вращение кристалла. Концентрация соли во втекающем потоке равна 410 кг/м³, что существенно выше равновесной концентрации соли 261 кг/м³ при $T = 305$ К. Влияние течения на солевое пересыщение $\sigma = [(C - C_e)/C_e] \times 100$ % вблизи кристалла показано на рис. 2, б. Низкий уровень (~10 %) вызван малой скоростью набегающего потока $V_{in} = 0,03$ м/с при вращении мешалки со скоростью $\Omega_M = -1$ рад/с. Он повышается до ~25 % при существенном увеличении скорости набегающего потока до $V_{in} = 0,3$ м/с даже при большей скорости вращения мешалки $\Omega_M = -1$ рад/с, а также до еще большей величины ~30 % при $V_{in} = 0,9$ м/с. Однако для реализации существенно более значимых пересыщений (~42, 52 и 55 %) требуется достаточно высокая скорость набегающего потока (0,3, 0,6 и 0,9 м/с) в условиях вращения кристалла со скоростью $\Omega_C = 0,5$ рад/с и мешалки со скоростью $\Omega_M = -1$ рад/с.

Заключение

Действующий проточный кристаллизатор для выращивания KDP кристаллов относится к смешительному типу, для которого характерно создание однородного солевого состава раствора за счет интенсивного перемешивания раствора. Для реализации послойного роста KDP кристаллов предложен его осесимметричный аналог. Сформулирована сопряженная математическая модель и исследованы процессы роста кристаллов KDP при экстремально высоких пересыщениях раствора, когда может быть реализован рост по механизму двумерного зарождения. Рекомендован диапазон оптимальных гидродинамических параметров, которые могут обеспечить пересыщение ~52 % и более на всей поверхности растущего кристалла. Результаты могут быть востребованы в технологиях высокоскоростного выращивания кристаллов KDP из водных растворов для оптических фильтров видимого и ИК диапазонов.

Библиографический список

- Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. *J. Crystal Growth*. 2002; 237–239(Pt 3): 1818–1824. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02101-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02101-7)
- Robey H.F., Potapenko S.Y. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown KH_2PO_4 crystals. *J. Crystal Growth*. 2000; 213(3–4): 355–367. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00025-7)
- Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Crystal Growth*. 2005; 281(2–4): 391–406. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037>
- Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. *J. Crystal Growth*. 2016; 450: 103–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052>

5. Вerezub N.A., Manomenova V.L., Prostomolotov A.I. Моделирование процессов массообмена при выращивании кристаллов KDP из раствора. *Известия*

высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018; 21(1): 26—34. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-26-34>

References

1. Booth N.A., Chernov A.A., Vekilov P.G. Characteristic lengthscales of step bunching in KDP crystal growth: in situ differential phase-shifting interferometry study. *J. Crystal Growth.* 2002; 237–239(Pt 3): 1818—1824. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02101-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02101-7)

2. Robey H.F., Potapenko S.Y. Ex situ microscopic observation of the lateral instability of macrosteps on the surfaces of rapidly grown $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ crystals. *J. Crystal Growth.* 2000; 213(3–4): 355—367. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00025-7)

3. Vartak B., Yeckel A., Derby J.J. Time-dependent, three-dimensional flow and mass transport during solution growth of potassium titanyl phosphate. *J. Crystal Growth.*

2005; 281(2–4): 391—406. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.037>

4. Chuan Zhou, Mingwei Li, Zhitao Hu, Huawei Yin, Bangguo Wang, Qidong Cui. Simulation of the flow and mass transfer for KDP crystals undergoing 2D translation during growth. *J. Crystal Growth.* 2016; 450: 103—118. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.052>

5. Verezub N.A., Manomenova V.L., Prostomolotov A.I. Modeling the mass transfer processes in the growth of KDP crystals from solution. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2018; 21(1): 26—34. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2018-1-26-34>

Информация об авторах / Information about the authors

Простомолотов Анатолий Иванович — доктор тех. наук, доцент, ведущий научный сотрудник; Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7881>, e-mail: aprosto@inbox.ru

Anatoly I. Prostomolotov — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher; Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Vernadskogo Ave., Moscow 119526, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0430-7881>, e-mail: aprosto@inbox.ru

Вerezub Наталия Анатольевна — канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник; Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>, e-mail: verezub@ipmnet.ru

Nataliya A. Verezub — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Senior Researcher; Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101–1 Vernadskogo Ave., Moscow 119526, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>, e-mail: verezub@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 25.09.2021; поступила после доработки 20.10.2021; принята к публикации 14.10.2021
Received 25 September 2021; Revised 2 October 2021; Accepted 14 October 2021

* * *