
М О Н О Г Р А Ф И И Н Г Т У

М. П. АНИСИМОВ

ПОВЕРХНОСТИ
СКОРОСТЕЙ
ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ



М. П. АНИСИМОВ

**ПОВЕРХНОСТИ
СКОРОСТЕЙ
ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ**



**НОВОСИБИРСК
2 0 1 7**

УДК 544.015.2

А 674

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Института
физики и полупроводников СО РАН *Б.И. Кидяров*

д-р хим. наук, профессор *Н.Ф. Уваров*

д-р техн. наук, гл. науч. сотр. ФГБУН Института
теплофизики *А.Б. Каплун*

Анисимов М.П.

А 674 Поверхности скоростей зародышеобразования : монография /
М.П. Анисимов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. – 172 с.
(Серия «Монографии НГТУ»).

ISBN 978-5-7782-3291-4

Дан краткий обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований по кинетике зародышеобразования в метастабильных системах. Приведены примеры полей метастабильных состояний жидкой, паровой и кристаллических фаз для упрощенных систем. Сочетание эмпирических закономерностей и физически непротиворечивых аксиоматических утверждений позволило автору монографии впервые в научной практике получить топологии поверхностей скорости зародышеобразования для рядов систем, имеющих однотипные диаграммы фазовых равновесий. Совершенствуется новая идея, предполагающая полуэмпирические построения поверхностей скорости зародышеобразования над диаграммами фазовых равновесий. Ожидается, что данный подход приведет к созданию банков данных, содержащих топологии и научные основы построения поверхностей скорости зародышеобразования. Адресована научным работникам, студентам старших курсов высших учебных заведений, а также широкому кругу специалистов, создающих или развивающих новые технологии.

Автор благодарит аспирантку О.О. Петрову-Богданову за возможность использования материалов ее диссертации при написании разделов 4.1; 4.2; 4.2.1 и 4.2.2, а также Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку исследований в рамках контракта № 14.Z50.31.0041 от 13 февраля 2017 года.

УДК 544.015.2

ISBN 978-5-7782-3291-4

© Анисимов М.П., 2017

© Новосибирский государственный
технический университет, 2017

M. P. ANISIMOV

NUCLEATION RATE SURFACES



NOVOSIBIRSK

2 0 1 7

УДК 544.015.2
А 674

Reviewers:

B.I. Kidyarov, D. Sc. (Phys.&Math.),
N.F. Uvarov, D. Sc. (Chemical),
A.B. Kaplun, D. Sc. (Technical)

Anisimov M.P.

A 674 Nucleation rate surfaces : monograph / M.P. Anisimov. – Novosibirsk : NSTU Publisher, 2017. – 172 p. (“NSTU monographs” series).

ISBN 978-5-7782-3291-4

A short description of the state of the art of theoretical and experimental research on the kinetics of nucleation in metastable systems is provided. Some examples of fields of metastable states of liquid, steam and crystal phases for simplified systems are given. A combination of empirical regularities and physically consistent axiomatic statements allowed the author to become the first to obtain topologies of nucleation rate surfaces for a number of systems having similar diagrams of phase equilibrium. A new idea assuming semiempirical constructions of nucleation rate surfaces over phase equilibria diagrams is refined. It is expected that the proposed approach will result in creating data banks comprising topologies and theoretical fundamentals of constructing nucleation rate surfaces.

The monograph is addressed to researchers, senior university students as well as a wide circle of specialists who develop or further elaborate new technologies.

PhD student O.O. Petrova-Bogdanova is appreciated for permission to use her PhD thesis in the book chapters 4.1; 4.2; 4.2.1 and 4.2.2. The Russian Ministry of Education and Science contract № 14.Z50.31.0041 on February 13th 2017 is acknowledged.

УДК 544.015.2

ISBN 978-5-7782-3291-4

© Anisimov M.P., 2017
© Novosibirsk State
Technical University, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	8
Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ НУКЛЕАЦИИ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ПАРЕ.....	9
1.1. Теория гомогенной нуклеации.....	9
1.2. Классическая теория зародышеобразования.....	11
1.2.1. Свободная энергия образования зародышей в классической теории нуклеации и уравнение Кельвина.....	11
1.2.2. Скорость возникновения зародышей новой фазы.....	13
1.2.3. Нестационарная теория зародышеобразования.....	18
1.3. Модификации классической теории нуклеации.....	24
1.3.1. Теория самосогласованного поля.....	24
1.3.2. Теория Дилмана–Мейера.....	25
1.3.3. Кинетическая теория бинарной гомогенной нуклеации.....	27
1.3.4. Флуктуационные теории.....	30
1.4. Теории, основанные на учете межмолекулярного взаимодействия.....	34
1.5. Ион-индуцированная нуклеация.....	38
1.6. Полуэмпирические теории.....	41
1.7. Нуклеационные теоремы.....	43
1.8. Проблемы классической теории зародышеобразования.....	46
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ИССЛЕДУЕМОГО ВЕЩЕСТВА.....	49
2.1. Конструктивные особенности поточной диффузионной камеры и оценки скорости зародышеобразования.....	49
2.2. Расчет тепломассообмена и скоростей зародышеобразования в приближении идеального газа.....	52
2.3. Расчет скорости зародышеобразования в камере.....	60
2.4. Оценки точности эмпирических данных.....	62



Глава 3. СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ.....	65
3.1. Исследование бинарной нуклеации паров глицерина, 1,2-пропандиола и 1,3-пропандиола в атмосфере диоксида углерода	65
3.2. Соответствие теории нуклеации эксперименту.....	70
3.3. Фазовые состояния критических зародышей.....	72
3.4. Предпосылки многоканальной нуклеации.....	80
3.5. Континуум топологий скоростей нуклеации.....	84
Глава 4. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОСТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ.....	91
4.1. Набор аксиоматических утверждений для построения поверхностей скорости зародышеобразования	91
4.2. Примеры построения поверхностей скорости нуклеации	94
4.2.1. Поверхность скоростей нуклеации для окрестности тройной точки.....	95
4.2.2. Построение поверхностей скорости нуклеации для диаграмм с энантиотропными и монотропными переходами.....	96
4.2.3. Взаимосвязь поверхности скоростей нуклеации и фазовых диаграмм на примере бинарной нуклеации пара.....	102
Заключение.....	112
Библиографический список	113
Приложение. Эмпирические данные по скорости нуклеации паров глицерина в среде газов при давлениях от 1 до 3 бар.....	125

CONTENTS

Introduction.....	8
Chapter 1. THE STATE OF THE ART OF RESEARCH ON NUCLEATION IN THE SUPERSATURATED VAPOR.....	9
1.1. The homogeneous nucleation theory.....	9
1.2. A classical theory of nucleation	11
1.2.1. Free energy of nucleation in the classical nucleation theory and the Kelvin equation.....	11
1.2.2. A new phase nucleation velocity	13
1.2.3. A nonstationary theory of nucleation	18
1.3. Modification of the classical nucleation theory.....	24
1.3.1. The self-consistent field theory	24
1.3.2. The Dilman–Meyer theory	25
1.3.3. A kinetic theory of binary homogeneous nucleation	27
1.3.4. Fluctuation theories	30
1.4. Theories based on the intermolecular interaction.....	34
1.5. Ion-induced nucleation	38
1.6. Semiempirical theories.....	41
1.7. Nucleation theorems.....	43
1.8. Problems of the classical nucleation theory	46
Chapter 2. AN EXPERIMENTAL SETUP FOR MEASURING NUCLEATION VELOCITY OF THE INVESTIGATED MATERIAL VAPORS	49
2.1. Design peculiarities of the continuous flow diffusion chamber and the nucleation velocity estimation	49
2.2. The calculation of the nucleation heat-mass exchange and velocities under the ideal gas approximation.....	52
2.3. The calculation of nucleation velocity in the chamber.....	60
2.4. Empirical data accuracy estimates.....	62



Chapter 3. CURRENT INVESTIGATIONS OF NUCLEATION: EXPERIMENT AND SEMI-EMPIRICAL APPROACHES	65
3.1. Investigations of binary nucleation of glycerin vapors, 1,2-propa- nediol and 1,3-propanediol in the carbon dioxide atmosphere	65
3.2. The compliance of the nucleation theory with experiment	70
3.3. Phase states of critical nuclei	72
3.4. Prerequisites for multichannel nucleation	80
3.5. The continuum of nucleation velocity topologies	84
Chapter 4. SEMIEMPIRICAL CONSTRUCTIONS OF NUCLEATION VELOCITY SURFACES	91
4.1. A set of axiomatic statements for constructing nucleation velocity surfaces	91
4.2. Examples of nucleation velocity surface construction	94
4.2.1. A nucleation velocity surface for the triple point neigh- hood	95
4.2.2. The construction of nucleation velocity surfaces for diagrams with enantiotropic and monotropic transitions	96
4.2.3. The interrelation between the nucleation velocity surface and phase diagrams on the example of binary vapor nucleation	102
Conclusion	112
References	113
Appendix. Empirical data on the velocity of glycerin vapor nucleation in a gaseous medium at pressures from 1 to 3 bars	125