

文章编号: 1000-324X(2005)01-0042-05

凝固时的扩散效应

金蔚青

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 具有明确边界条件的多组元体系在凝固时, 溶液内的热量和质量输运方程的严格求解非常困难, 因此简化方程是十分必要的. 本文在普适流体力学方程的基础上, 采用表征流体特征的无量纲参数和适当的边界条件, 简化了扩散方程. 证实了简化后的质量扩散模型在凝固现象中的物理有效性. 指出由扩散引起的整体流的实质是微对流, 它环绕着固液界面流动, 并限制在质量边界层内, 即固液界面溶液一侧溶质浓度有显著变化的区域内. 我们的氧化物晶体生长实验结果已经证实了上述结论的正确性. 为了强调质量流的物理概念, 讨论采用了二维双组元模型.

关 键 词: 质量扩散方程; 凝固; 质量微对流

中图分类号: O 645 **文献标识码:** A

1 引言

一般来说, 凝固过程中必然存在着分凝现象. 图1显示了双组元体系的分凝现象. 有效分凝系数 $k_{\text{eff}} = C_0^s/C_\infty^l$ 与复杂的热量和质量输运条件以及凝固速度有关. 鉴于这样的考虑, 为了获得均匀优质的单晶, 应该从与材料制备有关的物理和化学条件出发, 定量研究凝固界面附近的流体力学. 特别需要关注的是在液固界面附近, 溶质有显著变化的溶液区内的流体力学, 也就是图1中所示的 δ_c 区内的流体效应.

双组元体系在凝固时, 溶液区内的热量和质量输运可通过动量守恒 (Navier-Stokes) 方程、质量守恒 (连续性) 方程和能量方程的严格求解来获得. 但这是非常困难的, 至今只有几个理想状态才能严格求解. 因此, 人们寻找简化方程的求解方法, 但由于随意地将这些简化概念进一步推广, 造成了相当的混乱. 另一方面, 由于受到实验技术的限制, 对于固液界面附近, 特别是固液两相区中的微对流 (大小约为材料微结构尺度, 例如晶粒、胞晶、枝晶等) 一直缺乏深入的研究. 近年来, 研究者开始重视凝固过程中微对流的作用, 试图用微对流的观点解释某些实验现象, 特别是对材料最终结构、成分的分析, 取得了一定的结果^[1~3]. 作者与他的合作者^[4,5]在观察氧化物晶体生长过程时, 在胞状结构附近发现了微对流现象, 他们在空间材料科学实验和大量的地基实验的基础上, 提出凝固过程中表面张力微对流形成的理论模型. 但国内外, 至今尚未对凝固过程中微对流的物理含义进行分析和探讨.

收稿日期: 2003-12-31, 收到修改稿日期: 2004-03-09

基金项目: 国家自然科学基金 (50331040); 中国科学院创新工程 (KJCXZ-SW-105-03)

作者简介: 金蔚青 (1941-), 男, 研究员. E-mail: wqjin@sunm.shcnc.ac.cn

本文在普适的流体力学方程的基础上,采用表征流体特性的无量纲参数和边界条件,讨论普适质量传输模型的实用性.揭示了质量微对流的物理含义.并以氧化物晶体生长的实验结果为例,形象地说明了微对流效应.本文的讨论大多采用二维双组元模型.

2 扩散流的物理含义

在很多材料科学的文献中能找到溶质纯扩散流的物理方程式,但对扩散流的含义常有误解.扩散应定义为相对于体系平均速度的某个组元流.在双组元体系中,组元 a 的总质量流,

$$n_a = \rho_a \nu_a = \rho_a \nu + \rho D_{ab} \nabla W_a \quad (1)$$

其中, ρ_a 是组元 a 的质量密度, ν_a 是组元 a 的流速, ν 体系平均速度, D_{ab} 溶质 a 对应于溶剂 b 的扩散系数, $W_a = \rho_a / \rho$, 是组元 a 的质量比, 式 (1) 右边的第一和第二项分别是“对流”和“扩散”对组元 a 总质量流的贡献. 体系质量平均速度,

$$\nu = \frac{1}{\rho} \sum \rho_i \nu_i \quad (2)$$

在不考虑自然对流和强迫对流的情况下,在凝固界面处的体系质量平均速度亦不为零.例如,双组元体系的溶液晶体生长,在稳态条件下,溶剂 b 被排斥在固液界面的溶液一侧,且 $\nu_b \ll \nu_a$, 因此, $\nu_b \approx 0$, 那么由式 (2) 可得, $\nu = W_a \nu_a$, 从而

$$\rho_a \nu = \rho_a W_a \nu_a = n_a W_a \quad (3)$$

由于人们习惯把自然对流和强迫对流定义为对流项,因此式 (1) 右边的第一项 $\rho_a \nu$ 可称为溶质扩散引起的整体流.在流体力学的普适方程中,例如双组元扩散方程中的流速不仅要考虑自然对流和强迫对流,还必须包含溶质扩散引起的整体流.将式 (3) 代入式 (1),在纯扩散状态下,双组元体系的组元 a 的总质量流,

$$n_a = \frac{\rho D_{ab}}{1 - W_a} \cdot \nabla W_a \quad (4)$$

不同于文献中广泛使用的组元 a 的扩散流,

$$n_a = \rho D_{ab} \nabla W_a \quad (5)$$

式 (5) 适合于低掺杂或同组分熔体晶体生长.这时, $W_a \ll 1$.但在溶液生长,高掺杂熔体晶体生长或金属凝固时,式 (4) 的应用是合适的.如果不考虑具体的生长方法和条件,一概使用式 (5) 讨论扩散流,就会忽略一些物理效应在凝固中的作用.

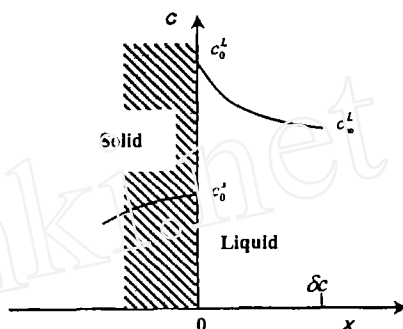


图 1 双组元体系凝固时固液界面上的分凝现象

Fig. 1 Segregation at the solid-liquid interface of a binary system

δ_c : the interfacial liquid zone of significant concentration changes

3 双组元扩散方程与无量纲 P_e^c 数

式 (6) 为双组元扩散方程,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = -\nabla \cdot \rho_i \nu_i = -[\nabla \cdot (\rho_i \nu) - \nabla \cdot (\rho D_{ab} \nabla W_i)] \quad (6)$$

密度变化率

对流

扩散

式 (6) 右边的第一项对流效应, 不仅包含了重力对流, 亦包含了由溶质扩散而引起的整体流.

在稳态条件下, 式 (6) 的左边为零. 由矢量公式 $\nabla \cdot (f \vec{g}) = \nabla f \cdot \vec{g} + \rho \nabla \cdot \vec{g}$, 右边第二项可写成,

$$\nabla \cdot (\rho D_{ab} \nabla W_i) = \nabla (\rho D_{ab}) \cdot \nabla W_i + \rho D_{ab} \nabla \cdot \nabla W_i \quad (7)$$

体系的总密度 ρ 为常数, 所以式 (7) 为

$$\nabla \cdot (\rho D_{ab} \nabla W_i) = \rho D_{ab} \nabla^2 W_i \quad (8)$$

式 (6) 右边第一项,

$$\nabla \cdot (\rho_i \nu) = \nabla \rho_i \vec{\nu} + \rho_i \nabla \cdot \vec{\nu} \quad (9)$$

由质量连续性方程, 并考虑到稳态条件及体系总密度 ρ 为常数, 与坐标无关, 可得 $\nabla \cdot \vec{\nu} = 0$. 式 (9) 可简化为

$$\nabla \cdot (\rho_i \nu) = \nabla \rho_i \cdot \vec{\nu} \quad (10)$$

将式 (8) 和式 (10) 代入式 (6), 可得

$$\nabla \rho_i \cdot \vec{\nu} = \rho D_{ab} \nabla^2 W_i,$$

定义 $W_i = \frac{\rho_i}{\rho}$, 则得

$$\nabla W_i \cdot \vec{\nu} = D_{ab} \nabla^2 W_i \quad (11)$$

采用无量纲参数,

$$\nu = U \cdot U_0; x = X \cdot L, y = Y \cdot L \\ U = \frac{\nu}{U_0}; X = \frac{x}{L}, Y = \frac{y}{L}$$

式 (11) 可改写为,

$$U \cdot \nabla W_i = \frac{D_{ab}}{U_0 L} \nabla^2 W_i \equiv \frac{1}{P_e^c} \cdot \nabla^2 W_i \quad (12)$$

这是一个无量纲参数组成的双组元扩散方程. 式 (12) 中的坐标亦变换成 $X = x/L, Y = y/L$ 从而 ∇ 变成无量纲算符 $\nabla \rightarrow \nabla/L$. 式 (12) 是一个无量纲参数组成的双组元扩散方程. 式 (12) 的右边显示了固液界面附近, 溶质质量比梯度 (∇W_i) 的散度. 它的存在显示了 ∇W_i 在该处有堆积 (生长) 或消失 (溶解). 式 (12) 左边表示 ∇W_i 在体系质量平均流方向 (U) 的投影. 凝固时, 要求溶质质量比梯度 (∇W_i) 不能与平均流方向 (U) 垂直. P_e^c 定义为

$$P_e^c = U_0 L / D_{ab} \quad (13)$$

其中 L 和 U_0 分别为双组元扩散方程的特征长度和特征速度. 由液体力学边界层定义可知, 当 $P_e^c \geq 1$ 时, 组元流的浓度变化将被限制在界面边界层内. 这时, 凝固过程的特征长度可用 δ_c 来表征. δ_c 为固液界面附近溶液一侧, 溶质有显著变化的溶液区厚度, 亦称溶质边界

层厚度. 为了形成溶质边界层, 溶液内溶质扩散系数越大, 就需要快速的特征速度 U_0 , 从而阻止速度在整个系统内发生变化, 而被局限在小范围凝固区 (边界层) 内, 从而可用简化了的双组元扩散方程式 (12) 处理凝固现象. 在凝固边界层内, 需谨慎地选择特征速度 U_0 . 将其在固液界面处进行泰勒级数展开

$$U_0(x, y) = U_0(0, 0) + \frac{dU_0(x, y)}{dx} \Delta x + \frac{dU_0(x, y)}{dy} \Delta y \quad (14)$$

考虑到体系的对称性, 令

$$\Delta U_0(x, y) \equiv \frac{dU_0(x, y)}{dx} \Delta x + \frac{dU_0(x, y)}{dy} \Delta y = 2 \frac{dU_0(x, y)}{dx} \Delta x = 2 \frac{dU_0(x, y)}{dy} \Delta y \quad (15)$$

将式 (15) 代入式 (14) 中得到,

$$U_0(x, y) = U_0(0, 0) + \Delta U_0(x, y) \quad (16)$$

由式 (16) 可知, 特征速度 U_0 在固液界面处进行泰勒级数展开后, $U_0(x, y)$ 由二部分组成. 在固液界面处的 $U_0(0, 0)$ 称为界面流. 在忽略固液相在界面处的密度差, 它相当于凝固速度 V_s . 由于不考虑界面上的滑移, 界面流垂直于界面. 式 (16) 右边第二项 $\Delta U_0(x, y)$ 代表了在固液界面附近溶液相一侧环绕于界面的整体流. 将式 (16) 代入式 (13), 取 $L = \delta_c$, $U_0(0, 0) = V_s$, 可得到 P_e^c 数为

$$P_e^c \equiv \frac{U_0 \delta_c}{D_{ab}} = \frac{V_s \delta_c}{D_{ab}} + \frac{\Delta U_0 \delta_c}{D_{ab}} \quad (17)$$

其中, V_s 为凝固速度, 即凝固界面移动速度. P_e^c 数可以改写为

$$P_e^c = \frac{\delta_c}{\delta} \left(1 + \frac{\Delta U_0}{V_s} \right) \quad (18)$$

其中 $\delta = D_{ab}/V_s$. 由于 $\Delta U_0 < V_s$, 因此, 当 $\delta \leq \delta_c$, $P_e^c \geq 1$, δ 称为特征扩散长度. 当晶体生长速度较大, 使 $\delta \leq \delta_c$ 时, 由扩散而引起的整体流在溶质边界层内起到了支配作用. 虽然 $\Delta U_0 < V_s$, 但对凝固组织微结构的形成和发展起到相当大的作用^[4], 固称其为微对流. 它的实质是环绕于固液界面的整体流. 微对流应是一种多维流 (multi-dimensional flow).

4 微对流的一些实验依据

作者在观察氧化物晶体 KNbO_3 溶液生长时^[4,5], 在胞状结构附近发现了微对流现象, 图 2 显示了它的形貌. 实验能清楚地观察到在晶胞周围溶液区内环绕于界面的整体流 $\Delta U_0(x, y)$. 随着晶胞的长大, 微对流亦不断扩大, 但始终环绕着晶胞流动.

作者在研究氧化物 KNbO_3 晶体生长动力学时^[6], 测量了 V_s , δ , 以及 δ_c , 表 1 显示了实验结果, 可以看出, 当扩散而引起的整体流在溶质边界层内起到支配作用时, $\delta < \delta_c$, 从而证实了本文对微对流物理效应描述的正确性.

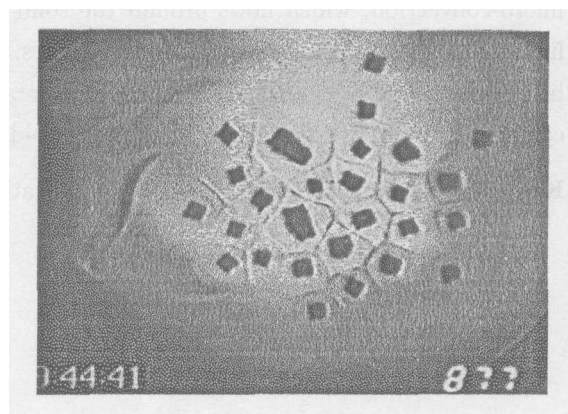


图 2 KNbO_3 晶胞周围的微对流

Fig. 2 Microconvection around interface of KNbO_3 grains

表 1 KNbO₃ 晶体 V_s , δ 以及 δ_c 的实验测量值Table 1 Experimental values of V_s , δ and δ_c for KNbO₃ crystal growth

Melt	D_{ab}	V_s	$\delta(D_{ab}/V_s)$	δ_c	δ/δ_c
KNbO ₃ ·Li ₂ B ₄ O ₇	/cm ² ·s ⁻¹	/mm·s ⁻¹	/mm	/mm	
Diffusion-induced	10 ⁻⁴	0.5	0.02	0.075	<1
Diffusion-induced		0.2	0.05		<1

参考文献

- [1] Dikov M S. *High Temp.*, 1999, **7**: 150-152.
- [2] Maksimov Yu M, Kiryashkin A I, Ziatdinov M Kh, et al. *Fiz. Goreniya Vzryva*, 2000, **36**: 52-59 (Russian).
- [3] Mack T, Tensi H M, Z. *Metallkd.*, 2000, **91**: 397-400.
- [4] Jin W Q, Pan L Z, Cai L X, et al. *J. Crystal Growth*, 1999, **206**: 81-87.
- [5] Jin W Q, Liang X A, Cai L X, et al. *International J. of Modern Physics*, 2002, **16**: 122-127.
- [6] Jin W Q, Pan Z L, Liu Z H. *J. Crystal Growth*, 1998, **191**: 760-766.

Diffusion Effect in Solidification

JIN Wei-Qing

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Rigorous modeling of heat and mass transfer in multicomponent (solidification) fluid for realistic boundary conditions is typically unwieldy. Hence, the motivation for simplification is great. In this presentation, based on the generally valid transport equations and the appropriate dimensionless groups of fluid properties, we point out (a)physically justifiable applications of mass diffusional transfer models for solidified fluid, and (b)the diffusion-induced bulk flow denoted as micro-convection, which flows around the solid-liquid interface inside the width δ_c of interfacial liquid zone of significant concentration changes. Our laboratory practice for oxide crystal growth has given valuable evidence for these considerations. Since the emphasis is on the express of concept, we limit the discussion mostly to two-dimensional models in a binary system.

Key words mass diffusion equation; solidification; mass microconvection