

Marangoni 效应对等曲率弯曲界面 凝固过程的影响^{*}

胡国辉, 周哲玮

(上海大学 上海市应用数学和力学研究所;
上海市能源和环境工程中的关键力学问题重点实验室, 上海 200072)

(本刊编委周哲玮来稿)

摘要: 用渐近方法和相场数值模拟分别研究了球状晶体和柱状晶体凝固过程中, 固液界面表面张力随温度的变化对界面运动的影响. 结果表明 Marangoni 效应将增大临界晶核半径, 减缓界面运动速度. 在静止熔体中, 枝晶尖端生长速度随 Marangoni 数线性下降. 渐近展开和相场模拟得到的结果定性是一致的.

关键词: 凝固; 相场模拟; Marangoni 效应; 渐近展开; 晶体生长

中图分类号: TG111.4 **文献标识码:** A

引 言

液体的凝固是自然界和工业界非常重要的物理过程. 它在数学上可以表述为固液界面的质量、动量和能量的输运过程. 以此为基础, 用理论分析和数值模拟分析该现象中蕴含的内在机制一直吸引应用物理、材料科学和应用数学界的关注^[1-2]. 由于熔体中的对流现象无法避免, 它对晶核的生长过程的影响是近年来研究的热点. 众多学者用实验、理论分析和数值模拟等手段研究了其中的界面稳定性和动力学机制, 以及各种物理参数产生的效应. Huang 和 Glicksman 最早描述了熔体中对流对枝晶生长的作用^[3]. Bouissou 和 Pelce^[4]将静止熔体中定常生长的枝晶抛物型解推广到有外部均匀来流的情况, 得到了 Oseen-Ivantsov 解, 这与 Tong 等人^[5-6]和 Lan 等人^[5-6]基于自适应网格的相场模拟方法的计算结果是一致的, 但却与现有的实验结果有一定的差异^[7-9]. Xu 用渐近方法和线性稳定性理论系统地分析了远场来流、浮力等因素对界面动力学的影响^[10]. 研究还显示, 液体对流加速了迎风面的固液界面运动速度, 而在背面界面界面的生长则被抑制了. 侧枝的生长过程也遵循类似的规律.

等曲率弯曲界面在过冷熔体中的运动过程是凝固理论的重要内容. 现有的理论研究基于拟稳态的热传导方程、Gibbs-Thomson 和能量守恒等界面条件, 研究了系统的稳定性、表面张

* 收稿日期: 2007-12-12; 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 上海市科委国际合作计划资助项目(055207081); 上海市重点学科建设项目(Y0103)

作者简介: 胡国辉(1969—), 男, 江西南昌人, 教授, 博士, 博导(Tel: + 86 21-56332557; E-mail: hu.guohui@gmail.com);

周哲玮, 男, 教授, 博士, 博导(联系人. Tel: + 86 21-66134661; Fax: + 86 21-66133382; E-mail: zhuzhou@staff.shu.edu.cn).

力、界面动力学效应等对晶体生长的作用^[1-2]。陈明文等人^[11]进一步考虑了无穷远有来流的情况,建立了在过冷熔体中包括界面能、界面动力学的球状晶体生长模型,证实了对流对晶核迎风、背风面的不同作用。尽管如此,目前的研究工作均忽视了表面张力随温度场的变化及其由此产生的 Marangoni 效应。实际上,由质量、热量传递引发,表面张力梯度驱动的 Marangoni 效应不但对化学工程、材料工程和热能工程等领域里的一系列过程具有重要的影响,而且是非线性耗散系统理论研究的一个具有实际意义的课题^[12]。

尽管理论分析有助于对凝固现象的物理机制进行深入刻画,准确描述其中复杂的非线性过程还需要借助于数值模拟。由于近年来成功地模拟凝固过程中质量、能量输运现象,得到的枝晶的精细结构和生长速率与实验高度一致, Karma 和 Rappel 提出的相场方法^[13-14]受到学术界的日益关注。它将理论模型中的锋利界面处理成有厚度的界面,从而大大提高了计算效率。

本文一方面在陈明文等人^[11]的理论模型基础上,拟用渐近方法考虑 Marangoni 效应对有来流情况下界面运动的影响;另一方面针对静止熔体,用相场模拟方法对枝晶生长过程中 Marangoni 效应进行了分析。

1 考虑熔体流动时球状晶体的凝固

1.1 数学模型

考虑初始时刻半径为 r_0 、温度为凝固点 T_M 的球状固体晶核,被来流速度为 U_∞ 、温度为 T_∞ 的液体熔体所包围。设系统特征长度、速度、温度分别为 r_0 、 $V_p = k_L \Delta T / (r_0 \Delta H)$ 、 $\Delta T = T_\infty - T_M$, 则温度 T 和来流速度可无量纲化为:

$$T_L = \frac{T_L - T_M}{\Delta T}, \quad T_S = \frac{T_S - T_M}{\Delta T}, \quad U_\infty = \frac{U_\infty}{V_p},$$

其中下标 S 和 L 分别表示固体和液体, ΔH 是单位体积的潜热, k_L 是液相热传导系数。考虑来流速度远小于特征速度,即 $U_\infty \ll V_p$, 在球坐标 (r, θ, φ) 中熔体的无量纲速度 U 、压力 P 、温度 T_L 满足如下方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad r > R(\theta, \varphi, t), \quad (1)$$

$$(\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} + \nabla P = Re \nabla^2 \mathbf{U}, \quad r > R(\theta, \varphi, t), \quad (2)$$

$$S \nabla^2 T_L = (\mathbf{U} \cdot \nabla) T_L, \quad r > R(\theta, \varphi, t), \quad (3)$$

式中 Reynolds 数 $Re = r_0 V_p / \nu$, $S = \Delta H / (c_p \rho_L \Delta T)$, c_p 、 ρ_L 分别是液体的比热比和密度, $R(\theta, \varphi, t)$ 表示固液界面随时间的变化。由于本文主要研究小过冷度的情况,与以往工作类似^[11, 15], 上式中使用了拟稳态近似。能量方程中耗散项影响很小,可以忽略。在固体中温度场满足热传导方程

$$\nabla^2 T_S = 0, \quad r < R(\theta, \varphi, t). \quad (4)$$

无穷远来流和温度条件为

$$\mathbf{U} \rightarrow U_\infty \mathbf{k}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (5)$$

$$T_L \rightarrow T_\infty, \quad r \rightarrow \infty. \quad (6)$$

在固液界面 $r = R(\theta, \varphi, t)$ 上流体速度满足无滑移和无穿透条件

$$\mathbf{U} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{U} \cdot \boldsymbol{\tau} = 0. \quad (7)$$

设表面张力随温度线性变化,即 $\gamma = \gamma_0 - \beta(T - T_M)$, 则温度连续、Gibbs-Thomson 条件和能量

守恒条件可写成

$$T_L = T_S = T_b, \quad (8)$$

$$(1 + 2\kappa Ma)T_I = 2\Gamma\kappa - C^{-1}MU_b, \quad (9)$$

$$U_I = k \frac{\partial T_S}{\partial n} - \frac{\partial T_L}{\partial n}, \quad (10)$$

式中 $\Gamma = \gamma_0 T_M / (r_0 \Delta H \Delta T)$, $k = k_S / k_L$, $M = V_p / (W_T M)$, $C = \Delta T / T_M$, Marangoni 数 $Ma = \beta T_M / (\Delta H r_0)$, k_S 是固相热传导系数, μ 是界面动力学系数. 界面初始位置是

$$R(\theta, \varphi, t) = 1, \quad t = 0. \quad (11)$$

1.2 稳态解

将液相区域分成界面附近的内区和远离界面的外区两个部分, 系统(1) ~ (11) 可以用匹配渐近展开法近似求得稳态解. 对于内区, 将系统中的物理量按小参数 U_∞ 展开, 即

$$\Phi_B^i = \Phi_{B0} + U_\infty \Phi_{B1} + \dots, \quad (12)$$

其中 Φ_B^i 表示速度矢量、压力、温度或固液界面的稳态内解. 将式(12) 代入方程(1) ~ (11), 可以发现 0 阶近似时, 熔体运动速度为 0, 即 $U_{B0}(r, \theta, \varphi) = 0$, 从而得到液相和固相温度以及固液界面的表达式:

$$T_{LB0} = -1 + \frac{p(t)}{r} = -1 + \frac{1}{r} \left[R_{B0} - \left(2\Gamma + C^{-1} M R_{B0} \frac{dR_{B0}}{dt} \right) \eta \right], \quad (13)$$

$$T_{SB0} = - \left(\frac{2\Gamma}{R_{B0}} + C^{-1} M \frac{dR_{B0}}{dt} \right) \eta, \quad (14)$$

$$\frac{dR_{B0}}{dt} = \frac{R_{B0} - 2\Gamma\eta}{R_{B0}(R_{B0} + C^{-1} M \eta)} = \frac{R_{B0} - 2\Gamma - 2Ma}{R_{B0}(R_{B0} + C^{-1} M - 2Ma)}, \quad (15)$$

其中 $\eta = (1 - 2Ma/R_{B0})^{-1}$. 详细的推导过程参见文献[11]. 由于 0 阶解忽略了来流的影响, 因此它表示晶核在静止熔体中的生长过程. 从式(15) 可以看出, $R^* = 2(\Gamma + Ma)$ 是临界晶核半径. 当 $R_{B0} > R^*$ 时, 由于 $R_{B0} > 0$, 球状晶核才可能生长, 反之晶核将衰减. Marangoni 效应使得临界晶核半径增大.

流体运动的 1 阶近似解是小 Reynolds 数时半径为 R_{B0} 的球体 Stokes 绕流问题, 即方程在 (r, θ, φ) 方向的速度分别为

$$u_{B1} = \left[-\frac{R_{B0}^3}{2r^3} + \frac{3R_{B0}}{2r} - 1 \right] \cos\theta, \quad v_{B1} = \left[-\frac{R_{B0}^3}{4r^3} - \frac{3R_{B0}}{4r} + 1 \right] \sin\theta, \quad w_{B1} = 0, \quad (16)$$

若 $R_{B1} = g(t) \cos\theta$, 则温度场的 1 阶解为

$$T_{LB1} = \left[-\frac{R_{B0}^2}{r^2} (\Delta G_1 g + C^{-1} M \eta g) + \frac{C_1}{4r^2 R_{B0}} \left(\frac{R_{B0}}{r} - 1 \right) + \frac{C_2}{2r} \left(\frac{R_{B0}}{r} - 1 \right) + \frac{C_3}{2} \left(\frac{R_{B0}^2}{r^2} - 1 \right) \right] \cos\theta, \quad (17)$$

$$T_{SB1} = -C^{-1} M \eta g \frac{r}{R_{B0}} \cos\theta, \quad (18)$$

$$g(t) = \left[\left[-\Delta G_1 \frac{2}{R_{B0}} + \Delta G_2 \right] g + \frac{3p(t)}{8SR_{B0}} \left[1 + \frac{C^{-1} M \eta}{R_{B0}} (k + 2) \right]^{-1} \right], \quad (19)$$

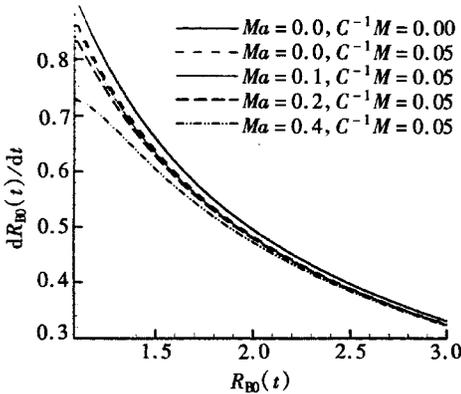
其中

$$C_1 = p(t) R_{B0}^3 / 2S, \quad C_2 = -3p(t) R_{B0} / 2S, \quad C_3 = p(t) / S, \\ \Delta G_1 = \left[\frac{\partial T_{LB0}}{\partial r} - \frac{\partial T_{SB0}}{\partial r} \right]_{r=R_{B0}}, \quad \Delta G_2 = \left[\frac{\partial^2 T_{LB0}}{\partial r^2} - \frac{\partial^2 T_{SB0}}{\partial r^2} \right]_{r=R_{B0}}.$$

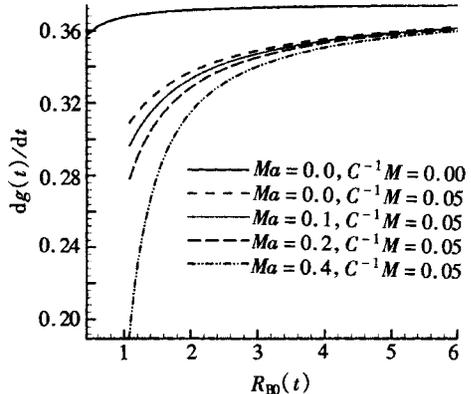
观察式(17)可以发现,当 $r \rightarrow \infty$ 时, $T_{LBI} \rightarrow C_3/2$, 即不满足边界条件(6), 这意味着渐近展开式(12)不是一致有效的, 因此还要求出再远离界面处有效的稳态外解 ϕ_B^0 . 由于在该区域不涉及固液界面条件, 因此 ϕ_B^0 与文献[11]是一致的. 此时流体速度场相当于圆球绕流的 Oseen 近似解, 温度分布则为

$$T_{BL}^0 = -1 + \frac{p(t)}{\pi S r} e^{-U_\infty r(1+\cos\theta)/2S} \tag{20}$$

实际上, 由于系统的动力学过程主要发生在固液界面附近, 因此研究其中的凝固问题只需要考虑 $R(\theta, \varphi, t)$ 临近区域有效的流场 Stokes 解对界面演化的影响^[11].

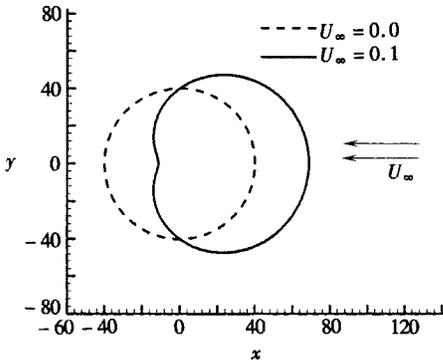


(a) 0 阶解



(b) 1 阶解

图 1 不同 Marangoni 数 Ma 时 0 阶和 1 阶解中界面运动速度随着晶核生长的变化情况



($R_{B0} = 40, S = 1, C^{-1}M = 0.3, k = 1$)

图 2 液体中来流速度对运动界面形状的影响

图 1 是不同 Marangoni 数 Ma 时界面运动速度随着晶核生长的变化情况. 结果表明 0 阶解和 1 阶解的界面动力学特性有很大差异, 即在 0 阶解中界面运动速度随晶核半径的增大而迅速减小, 而在 1 阶解中它随时间增长并逐渐趋于某个定常值. 形成这种差异的原因可能是 0 阶解主要反映静止熔体中晶核生长过程, 而 1 阶解则包含了来流速度对晶体生长的影响. 界面动力学有助于减小晶核生长速度, Ma 数的增加更加增强了这种趋势, 且 Marangoni 效应主要对晶核生长的初期产生影响. 在凝固过程的后期, 界面动力学和 Marangoni 效应基本上都可以忽略.

根据已经求得的近似解, 界面随时间的发展可以表示为

$$R(\theta, \varphi, t) = R_{B0}(t) + U_\infty g(t) \cos\theta. \tag{21}$$

该式表明在运动熔体中, 固液界面在迎风面加速生长, 而在背风面生长减缓, 这使得球形界面变为卵形. 图 2 利用计算结果分析了来流速度对晶体形状的影响, 证实在迎风方向和背风面晶体生长速度不同的结果. 由于式(21)中不显含 Ma 数, 对于相同的半径 R_{B0} , Marangoni 效应对晶核形状的作用很小.

2 柱状晶体演化的相场模拟

本节对相场方法进行简略的介绍, 技术细节可参阅有关文献^[6, 13-14]. 在相场模型中, 无量纲温度由 $\Theta = c_p(T - T_M)/\Delta H$ 得到. 熔体过冷度用 ΔT 表示. 设相场变量 ϕ 在固体中为 1, 在熔体中为 -1, 在固液界面上为 0. 若时间尺度和长度尺度分别为 τ_0, w_0 , 速度尺度为 α/w_0 , 其中 α 表示有量纲热扩散系数, 则温度和相场变量的方程分别为

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \nabla^2 \Theta + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (22)$$

$$\omega^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \phi + [\phi - \lambda \Theta (1 - \phi^2)] (1 - \phi^2) - \frac{\partial}{\partial x} \left[\omega \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial \omega}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\omega \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial \xi} \right]. \quad (23)$$

式中 D 是无量纲热扩散系数, $\omega = 1 + \varepsilon \cos 4\xi$ 它代表一种典型的具有 4 重对称性的各向异性表面能表达式, 参数 ε 通常取为 0.05, $\xi = \arctan[(\partial \phi / \partial y) / (\partial \phi / \partial x)]$. 系统中参数 $\lambda = \tau_0 D / (\alpha_2 \omega_0 (1 - Ma \Theta))$, 其中无量纲参数 Ma 表示考虑表面张力随温度的变化关系, $\alpha_2 = 0.6267$. 相场模型中参数的选取可以保证它在极限条件下还原成上一节叙述的自由边界模型. 本文采用有限差分法对方程(22)~(23)进行数值求解, 空间和时间离散分别采用中心差分 and Euler 格式.

为了验证程序的可靠性, 本文计算了 $Ma = 0, \Delta T = -0.55$ 时静止熔体中初始时刻为圆形的二维固液界面的演化情况. 所得到的针晶的界面形状和温度场分布参见图 3. 系统经过长时间发展后达到定常生长状态, 其尖端速度 $V_t = 0.0171$. 这些都与前人的结果符合得很好.

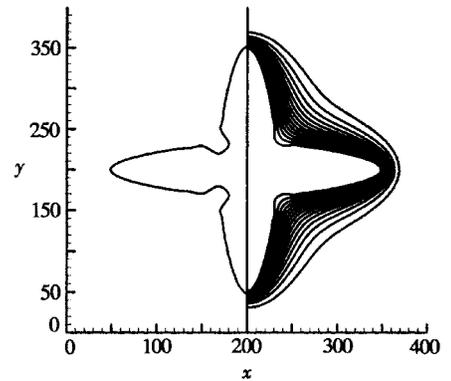
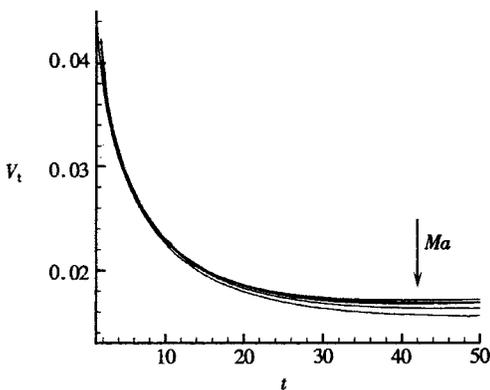
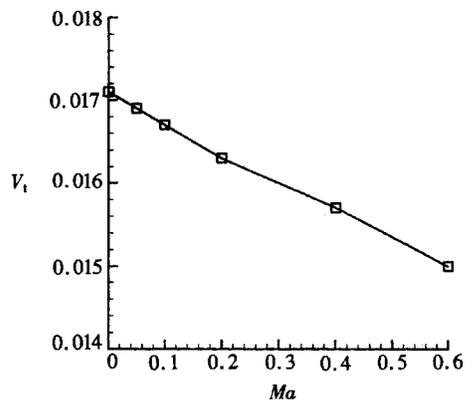


图 3 $Ma = 0, \Delta T = -0.55$ 时静止熔体中柱状晶核演化后期的界面形状(左)和温度场分布(右)



(a) V_t-t 曲线



(b) V_t-Ma 曲线

图 4 过冷度 $\Delta T = 0.55$ 时尖端速度 V_t 随时间和 Ma 数的变化情况

图 4 是尖端速度 V_t 随时间和 Ma 数的变化情况. 图中显示 V_t 随着晶核半径(或时间)的增加而逐渐减小, 这与渐近分析的结果(图 1(a))是类似的. 最后 V_t 趋向于定常值, 且该值随

着 Ma 数的增加而减小,这也与上一节的结论定性符合。进一步的分析发现定常尖端速度与 Ma 数呈线性关系,参见图 4(b)。但由于渐近解无法预测针晶演化的复杂过程,因此目前将其与数值模拟结果定量比较还存在一定的困难。

3 结 论

本文用渐近展开和相场数值模拟分别研究了有来流时球状晶核和静止熔体中柱状晶核的生长过程,重点考察了 Marangoni 效应对界面动力学的影响。渐近分析的结果表明, Ma 数的增加使得临界晶核半径增加,界面运动速度减缓。由于来流的作用,晶体迎风面和背风面生长速度不同,导致界面形状演化成卵形。相场模拟则针对静止熔体中的二维柱状界面进行。结果证实了 Marangoni 效应对界面运动起着抑制作用,发现尖端速度随 Ma 数线性下降。这些初步的计算结果为我们进一步对考虑液体对流的凝固过程开展数值研究奠定了一定的基础。

[参 考 文 献]

- [1] Davis S H. Theory of Solidification [M]. Cambridge, the United Kingdom: Cambridge University Press, 2001.
- [2] 徐鉴君. 凝固过程动力学和交界面稳定性导论[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [3] Huang S C, Glicksman M E. Fundamentals of dendritic solidification—(i) steady-state tip growth; (ii) Development of sidebranch structure[J]. Acta Metall, 1981, **29**(5): 701-734.
- [4] Bouissou P, Pelce P. Effect of a forced flow on dendritic growth[J]. Physical Review A, 1989, **40**(11): 6673-6680.
- [5] Tong X, Beckermann C, Karma A. Velocity and shape selection of dendritic crystals in a forced flow [J]. Physical Review E, 2000, **61**(1): R49-R52.
- [6] Lan C W, Hsu C M, Liu C C. Efficient adaptive phase field simulation of dendritic growth in a forced flow at low supercooling[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, **241**: 379-386.
- [7] Lee Y W, Ananth R, Gill W N. Selection of a length scale in unconstrained dendritic growth with convection in the melt[J]. Journal of Crystal Growth, 1993, **132**(1/2): 226-230.
- [8] Ananth R, Gill W N. Dendritic growth with thermal convection[J]. Journal of Crystal Growth, 1988, **91**(4): 587-598.
- [9] Tonhardt R, Amberg G. Dendritic growth of randomly oriented nuclei in a shear flow[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, **213**(1/2): 161-187.
- [10] Xu J J. Dynamical Theory of Dendritic Growth in Convective Flow [M]. Boston/ Dordrecht/ London: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [11] 陈明文, 王自东, 徐鉴君. 球状晶体的演化和形态稳定性[J]. 中国科学 E 辑, 2007, **37**(5): 644-660.
- [12] 沙勇, 成弘, 余国琮. 质量、热量传递过程中的 Marangoni 效应[J]. 化学进展, 2003, **15**(1): 9-17.
- [13] Karma A, Rappel W-J. Numerical simulation of three-dimensional dendritic growth[J]. Physical Review Letters, 1996, **77**(19): 4050-4053.
- [14] Karma A, Rappel W-J. Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics[J]. Physical Review E, 1996, **53**(4): R3017-R3020.
- [15] Galenko P K, Funke O, Wang J, et al. Kinetics of dendrites growth under the influence of convective flow in solidification of undercooling droplets[J]. Mater Sci Eng A, 2004, **375-377**: 488-492.

Influences of Marangoni Effect on Solidification of Curved Interfaces With Constant Curvature

HU Guo-hui, ZHOU Zhe-wei

(Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University;
Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy and Environment Engineering,
Shanghai 200072, P. R. China)

Abstract: The asymptotic method and phase field simulation were applied to study the influences of variation of the surface tension with temperature on the movements of solid-liquid interfaces in the solidification process of spherical and cylindrical nuclei respectively. Results indicate that Marangoni effect will increase the critical nucleation radius, slow up the movement of interface. The tip speed of dendrite decreases linearly with Marangoni number for melt without convection. The results of phase field simulation are qualitatively in accordance with that of asymptotic method.

Key words: solidification; phase field simulation; Marangoni effect; asymptotic method; crystal growth