



论文

熔体扩散测量中的重力效应与关键问题

胡金亮¹, 王鹏¹, 黄非奇¹, 鲁直¹, 潘明祥¹, 张博^{1*}, 汪卫华¹

1. 松山湖材料实验室, 东莞 523808

* E-mail: zhangbo@sslslab.org.cn

国家杰出青年科学基金(编号: 52325104)、国家重点研发计划(编号: 2021YFA0716302)、国家自然科学基金(编号: 52301215)、广东省基础与应用基础研究基金资助项目(编号: 2021A1515110108)资助。

摘要 精确可靠的熔体扩散系数不仅是理解熔体动力学行为的基础, 也是材料设计与凝固模拟的关键参数。然而, 地面重力场会通过引入附加通量和触发对流而显著影响扩散的测量精度。为定量评估这些效应, 本文基于现象学关系, 推导了重力作为外场力所致的附加通量的表达式, 并对其大小进行了估算。同时, 针对重力诱导对流, 分别分析了轴向与径向温度梯度两种情形, 并定量揭示了重力的作用。进一步地, 本文考察了长管技术中升、降温过程以及初始剪切扰动对切单元技术和多层平动剪切技术的影响。分析显示, 长管技术的升降温过程会引入超过 30% 的测量误差, 而切单元和多层平动剪切技术中的初始扰动的影响可通过分析浓度谱在长时间尺度上的演化加以消除, 从而可获得精确可靠的扩散系数。综上所述, 本研究不仅凸显了在空间微重力条件下开展熔体扩散实验的必要性和不可替代性, 也为空间熔体扩散测量技术的选择与优化提供了重要参考。

关键词 金属熔体, 扩散, 重力, 现象学关系, 多层平动剪切技术

1 引言

作为金属熔体的一种基本属性, 扩散描述了液态金属在原子尺度上的质量输运, 不仅对凝固、玻璃化转变等动力学过程具有重要的影响, 在工业应用如熔炼、先进材料设计等方面也扮演重要的角色^[1,2]。在金属熔体的凝固过程中, 形核与长大都涉及到原子的迁移和结构的重排, 而且扩散会影响固-液界面的原子附着动力学及固-液界面的迁移速率^[3,4]。因此, 原子的扩散是理解熔体凝固过程的前提, 合金的凝固组织, 包括相分布、成分分布以及微观结构都对熔体的扩散非常敏感, 精确的熔体扩散系数是进行凝固组织模拟及

性能预测的前提^[5]。在冶金熔炼过程中, 大量的冶金反应都存在反应物或产物在熔渣中的扩散, 且这种扩散往往是限制整个冶金反应速率的关键环节, 因此相关的扩散理论及精确的扩散系数对于分析冶金反应动力学问题具有重要的实际意义^[6]。同时, 精确的熔体扩散系数还可以作为改进原子间相互作用势的基准, 以提高分子动力学模拟的精度和可靠性^[7]。此外, 在先进材料设计与开发方面, 包括熔体扩散系数在内的完备的材料数据库是进行计算机辅助材料设计的前提和基础, 比如在相场模拟中, 熔体的扩散系数就是求解 Cahn-Hilliard 方程的必要输入^[8]。另外, 值得强调的是, 作为凝聚态物理中的一个重要课题, 熔体扩散

引用格式: 胡金亮, 王鹏, 黄非奇, 等. 熔体扩散测量中的重力效应与关键问题. 中国科学: 技术科学, Hu J L, Wang P, Huang F Q, et al. Gravitational effects and key issues in melt diffusion measurement (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025,

的相关研究也将促进液体扩散机制、液-液转变、S-E 关系失效等关键科学问题的解决, 具有重要的科学意义。

尽管熔体扩散在工业应用和科学研究中具有重要价值, 但相比固态金属, 人们对液态扩散的认识仍十分有限。一方面, 液体结构复杂, 相关理论发展缓慢^[9]。另一方面, 大多数金属熔体在常压下处于高温状态, 易受温度梯度和氧化等因素干扰, 使得精确的实验测量极为困难。因此, 目前金属熔体扩散研究仍存在数据匮乏和精度不足等问题^[10,11]。

在地面环境下, 熔体扩散测量不可避免地受到重力影响^[12-14]。首先, 在通常的扩散测量过程中, 扩散偶的扩散方向往往和重力方向平行。此时, 重力作为一种外场力, 会产生一个附加的扩散通量。其次, 当存在温度梯度或浓度梯度时, 它们会和重力耦合, 产生浮力对流或附加传质。这两种效应都会影响扩散测量的精度, 且随重力水平 g 的增加而增强, 而在 g 趋于 0 时消失。因此, 微重力环境可有效消除重力干扰, 显著提升扩散测量的精度。

当前空间金属熔体扩散测量的主要技术包括长管技术、切单元技术和多层平动剪切技术(关于这些技术的详细介绍, 详见文献[14])。其中, 长管技术虽操作简便, 但受升降温过程影响, 测量误差较大; 切单元技术能够有效避免升、降温过程的影响, 但结构和操作复杂。多层平动剪切技术用更易实现的平动剪切操作代替了切单元技术中的旋转剪切操作, 在保持高测量精度的前提下, 显著简化了装置结构与操作流程。凭借结构简单、操作方便、测量精度高等优势, 该技术已被中德合作的 ATLAS 项目遴选为核心扩散测量方案, 并于 2024 年首次成功完成空间熔体扩散实

验, 展现出良好的可行性与应用前景。预计在未来的空间扩散研究中, 该技术将发挥更加重要的作用。

本文将围绕扩散测量的基本特点, 系统分析重力对测量结果的影响, 并定量评估其引起的扩散系数误差。结果表明, 为获得高精度熔体扩散系数, 有必要在空间微重力环境中开展扩散实验。此外, 本文还将估算长管技术中升、降温过程对测量精度的影响, 以及多层平动或剪切单元技术中初始剪切扰动的影响, 从而为空间熔体扩散测量技术的选择提供理论依据与实验参考。

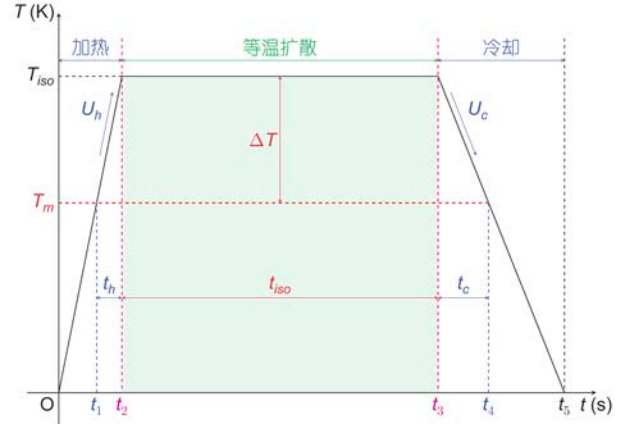


图 1 (网络版彩图) 长管技术测量熔体扩散实验温度曲线示意图

Figure 1 (Color online) Schematic temperature profile of the long-capillary technique for measuring diffusion in liquid metal alloys.

2 重力对扩散测量的影响

2.1 重力对扩散通量的影响

如果将重力作为一个外场力, 对于一个包含 n 个组元且无化学反应的扩散系统, 同时考虑温度梯度的影响, 系统的熵产生 σ 为^[15]:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \left[\mathbf{g} - (\nabla \mu_i)_{T,p} - V_i \nabla p \right] - \frac{\nabla T}{T^2} \cdot \mathbf{J}_q, \quad (1)$$

其中, $\mathbf{g}$ 表示重力加速度, $\mathbf{J}_i$ 表示体积参考系下组元 i 的质量扩散通量, μ_i 表示其化学势, T 为温度, p 为

压力, V_i 表示组元 i 的偏比体积, $\mathbf{J}_q$ 表示体系的热通量。根据 $\mathbf{J}_i$ 的定义, 结合受力平衡条件以及 Gibbs-Duhem 方程可将式(1)变形为^[16]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i - \frac{\nabla T}{T^2} \cdot \mathbf{J}_q, \quad (2)$$

这里, $\mathbf{F}_i$ 表示与流 $\mathbf{J}_i$ 共轭的热力学力:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} A_{i,k} \left[(\nabla \mu_k)_{T,p} - \rho_n V_k V_n \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_n} \right) \mathbf{g} \right], \quad (3)$$

其中, ρ_i 表示组元 i 的密度, 且

$$A_{i,k} = \left(\delta_{i,k} + \frac{\rho_k V_i}{\rho_n V_n} \right), \quad (4)$$

这里, $\delta_{i,k}$ 表示 Kronecker 符号。注意到 μ_k 是浓度 c_i 的函数, 因此有:

$$(\nabla \mu_k)_{T,p} = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \right) \nabla c_j, \quad (5)$$

从而根据现象学关系可得:

$$J_i = \sum_{j=1}^{n-1} D_{i,j} \left\{ \nabla c_j - \rho_n V_n \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_n} \right) g \sum_{k=1}^{n-1} V_k \left[(\mu_c)^{-1} \right]_{j,k} \right\} - c x_i (1 - x_i) D_T \nabla T, \quad (6)$$

其中, $D_{i,j}$ 表示扩散系数, D_T 表示热扩散系数, c 表示总浓度, x_i 表示组元 i 的摩尔分数, 且:

$$\mu_c = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} & \dots & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_{n-1}} \right)_{T,p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial c_1} \right)_{T,p} & \dots & \left(\frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial c_{n-1}} \right)_{T,p} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

对于二元系统, 假设摩尔体积为常数, 则式(6)可简化为:

$$J_1 = -Dc \nabla x_1 - \frac{Dc \rho_1 \rho_2 M_2 V_2 (V_2 - V_1)}{RT \phi} g - c x_1 (1 - x_1) D_T \nabla T, \quad (8)$$

这里 D 表示 $D_{1,1}$, R 表示理想气体常数, ϕ 表示热力学影响因子, M_i 表示组元 i 的摩尔质量。式(8)中, 第一项表示纯扩散过程引起的扩散通量, 第二项表示重力作为外场力引起的传质, 第三项表示温度梯度导致的质量输运, 即通常所说的 Soret 效应^[17]。当不考虑重力, 且系统不存在温度梯度时, 式(8)就简化为经典的 Fick 第一定律的形式。

对于等温扩散系统, 根据式(6)或(8)可以看出, 重力作用相当于附加了一个通量, 且该通量与重力水平 g 的大小成正比, 因此空间微重力环境将大大降低这一效应。对于二元系统, 这个重力引起的通量相对于纯扩散通量的大小 Δ_J 为:

$$\Delta_J = \frac{\rho_1 \rho_2 M_2 V_2 (V_2 - V_1)}{RT \phi |\nabla x_1|}, \quad (9)$$

973 K 下, 在 $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金中, 基于 Brillo 等人测量的密度结果^[18], 可计算得到 $\Delta_J \approx 1.6\%$ 。可见, 重力引起的通量相较于扩散本身的通量非常小, 通常可忽略不计。

2.2 耦合重力的对流效应

当扩散过程中同时存在浓度梯度与温度梯度时, 扩散偶的密度 ρ 将是温度和浓度的函数。对于一个二元扩散偶, 利用 Boussinesq 近似可知^[19]:

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_c (c - c_0)], \quad (10)$$

这里, c 表示溶质的浓度, $\rho_0 = \rho(T_0, c_0)$ 表示参考温度 T_0 和参考浓度 c_0 下的密度, β_T 表示体积热膨胀系数, β_c 表示体积溶质膨胀系数。在重力场中, 由于密度的不均匀性, 可能会引起浮力对流。

在大多数的熔体扩散测量实验中, 扩散偶由两根初始溶质浓度分别是 c^+ 和 c^- 的圆柱样品对接构成(这里假设 c^+ 对应上端样品的溶质浓度), 扩散偶高度为 H , 直径为 d 。浓度梯度与重力方向平行, 而温度梯度可以是轴向的(温度梯度与重力方向平行), 也可以是径向的(温度梯度与重力方向垂直), 下面将分开讨论。需要说明的是, 一旦出现密度不均匀, 水平或倾斜放置的扩散偶必然受到浮力对流影响, 因此实验中通常采用扩散偶与重力方向平行且高密度样品置于下端的方式。基于此, 本文亦仅讨论浓度梯度与重力方向平行的情形。

2.2.1 轴向温度梯度

在这种情形下, 扩散偶内熔体的动量守恒方程可写为:

$$\rho_0 \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \mu \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (11)$$

这里, μ 表示熔体的粘度, $\mathbf{v}$ 表示熔体的速度矢量。此外, 这里将熔体近似为不可压缩流体, 即:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (12)$$

根据能量守恒可得:

$$\rho_0 C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = k \nabla^2 T, \quad (13)$$

这里, C_p 表示恒压热容, k 表示热导率。最后, 还需要考虑溶质的输运, 即:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c, \quad (14)$$

其中, D 表示扩散系数。

式(11)~(14)定义了一个典型的双扩散对流稳定性问题^[19]。对于通常采用的圆柱状扩散偶, 该问题的精确解析十分复杂, 可借助 Galerkin 方法得到其近似

解^[20]。对于金属熔体,当扩散偶呈现不稳定密度分层时,即使浓度梯度很小也会迅速诱发浮力对流,破坏扩散浓度场并导致严重误差;实验结果表明,此类情况下扩散偶在数秒至数百秒内即可完全混合^[21],难以获得有效扩散信息。相反,在稳定密度分层下,浓度梯度对浮力对流具有一定抑制作用,此时浓度梯度越大,则对流发生所需的负温度梯度越大,从而有利于提高测量的稳定性与精度。然而,过大的浓度梯度亦会引入额外的分析误差。实验测量中,通常将扩散偶两端浓度差控制在约 4~10 at.%,其引入的误差一般不超过 15%^[22]。对于 Al₈₅Cu₁₅-Al₇₅Cu₂₅(at.%)扩散偶,在稳定的密度分层下,最低阶模态近似给出的浮力对流发生的最小临界温度 Rayleigh 数(对应 $d/H \approx 2.476$)约为 52280,相应的临界温度梯度约为 0.946 K/mm。实际扩散过程中,由于熔化过程、初始剪切扰动、温度场不均匀等因素的影响,其稳定性分析会更加困难。但考虑到温度 Rayleigh 数 Ra_T 与 g 成正比,因此,微重力环境将显著抑制浮力对流的发生,对扩散测量至关重要。对于上述 Al₈₅Cu₁₅-Al₇₅Cu₂₅(at.%)扩散偶,如果在 $10^{-3}g$ 的微重力环境下,其临界温度梯度将上升到 12.977 K/mm。在扩散偶竖直且稳定密度分层条件下,若温度控制良好,可有效抑制浮力对流,此时地面实验结果与微重力环境下基本一致^[23]。当浮力对流较弱时,误差通常超过 15%;对流显著时,测得的扩散系数可能被高估数倍^[24]。

除了产生浮力对流外,轴向温度梯度还会导致 Soret 效应,产生传质,从而影响扩散测量的精度。在仅考虑温度梯度对扩散测量产生的影响时,根据式(8)有:

$$J_1 = -Dc \left[1 + S_T x_1 (1 - x_1) \frac{\nabla T}{\nabla x_1} \right] \nabla x_1, \quad (15)$$

这里, $S_T = D_T/D$, 表示 Soret 系数。根据式(15)可知, Soret 效应导致的相对测量偏差 Δ_s 为:

$$\Delta_s = S_T x_1 (1 - x_1) \frac{\nabla T}{\nabla x_1}, \quad (16)$$

根据式(16)可以看出, Δ_s 与温度梯度 ∇T 成正比。在 1018 K 下, Krüger 等人在 Al₈₀Ag₂₀ 体系中测量的 $S_T = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 当扩散偶上、下浓度差为 10 at.%, 温度差为 6 K(对应的温度梯度为 0.2 K/mm)时, 可得 $\Delta_s \approx 1\%$, 远小于实验测量误差^[17]。因此,在通常

的扩散实验温度梯度下, Soret 效应的影响可忽略不计。

2.2.2 径向温度梯度

在绝大多数熔体扩散实验中,扩散偶的直径一般很小,因此其径向温度梯度通常也很小。但与轴向不同的是,径向不存在临界温度梯度,一旦出现温度梯度就会产生对流^[25]。Garandet 等人详细研究了这种横向的温度梯度引起的对流对扩散的影响,其结果表明在存在横向温度梯度的作用下实验测量的表观扩散系数 D^* 与真实扩散系数 D 存在如下关系^[26]:

$$D^* = D \left(1 + \alpha \frac{\beta_r^2 g^2 \Delta T_r^2 d^6}{D^2 \nu^2} \right), \quad (17)$$

这里, ΔT_r 表示径向温差, ν 表示运动粘度, $\alpha \approx 1/150000$ 。根据式(17)可知,径向温度梯度导致的扩散相对测量偏差 Δ_r 为:

$$\Delta_r = \alpha \frac{\beta_r^2 g^2 \Delta T_r^2 d^6}{D^2 \nu^2}, \quad (18)$$

显然,对于给定扩散偶, ΔT_r 、 g 和 d 对 Δ_r 具有重要影响。在 973 K 下进行的直径 $d = 1.3 \text{ mm}$ 的 Al₈₅Cu₁₅-Al₇₅Cu₂₅ 扩散偶地面扩散实验中,若径向温差为 0.2 K,则 $\Delta_r \approx 17\%$ ^[11,27]。可以看出,径向温度梯度对扩散测量结果的影响非常大。由式(18)可知,减小扩散偶直径可以显著降低 Δ_r 的影响。但在实际过程中,减小 d 可能会导致显著的壁效应^[13]。

此外, Garandet 等人指出,仅凭成分曲线形状无法判断实验过程中是否发生由横向温度梯度诱发的对流^[26]。这意味着,在地面条件下,我们甚至无法确认所测扩散系数是否受到该效应的影响。根据式(18)可看出,在微重力环境中该效应的影响显著减弱,因此,微重力条件对于获得精确的扩散系数测量结果具有重要意义。

3 升、降温过程对长管技术测量结果的影响

利用长管技术测量扩散时,扩散偶在固态时相互对接,随后升温至设定的等温温度进行扩散。扩散过程完成后,将样品冷却至室温,并通过分析其浓度分布获得扩散系数。由此可见,所得扩散系数并非单纯的等温扩散结果,而同时包含升温与降温过程的影响。

图1给出了长管技术测量熔体扩散过程的示意图。假设扩散偶的熔点为 T_m ，等温扩散温度为 T_{iso} ，等温扩散时间为 t_{iso} ，升温速度为 U_h ，降温速度为 U_c 。根据图1，忽略升、降温过程中样品处于固态时的扩散，则实验测量的扩散长度 l 满足：

$$\frac{l^2}{4} = Dt_{iso} + \int_{t_1}^{t_2} D(\tau) d\tau + \int_{t_3}^{t_4} D(\tau) d\tau, \quad (19)$$

在一定温度范围内，扩散系数的温度依赖可以用 Arrhenius 关系描述，即：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (20)$$

这里， D_0 表示指前因子， E_D 表示扩散激活能。将式(20)在 T_{iso} 处做 Taylor 展开，并保留到一阶项，将结果代入式(19)可得：

$$\frac{l^2}{4} \approx Dt_{iso} + D\left(\frac{\Delta T}{U_h} + \frac{\Delta T}{U_c}\right)\left(1 - \frac{E_D \Delta T}{2RT_{iso}^2}\right), \quad (21)$$

其中， $\Delta T = T_{iso} - T_m$ ，对于给定的体系和等温扩散温度， ΔT 是一个常数。根据式(21)可知，升、降温过程导致的实验测量的扩散系数对真实扩散系数的相对偏差 Δ_{LC} 为：

$$\Delta_{LC} = \frac{1}{t_{iso}} \left(\frac{\Delta T}{U_h} + \frac{\Delta T}{U_c} \right) \left(1 - \frac{E_D \Delta T}{2RT_{iso}^2} \right), \quad (22)$$

根据式(22)可以看出，在长管技术中，升、降温速度和等温扩散时间对测量结果具有重要影响，升、降温速度越快，扩散偶在升、降温过程中的扩散传质越少， Δ_{LC} 越小。另一方面，在给定升、降温速度下，等温扩散时间越长，升、降温过程中的扩散传质所占比例越小， Δ_{LC} 也越小。当扩散系数在 T_m 至 T_{iso} 范围内可近似为常数时， Δ_{LC} 完全由升、降温速度和等温扩散时间决定。对于 $Al_{80}Cu_{20}$ 合金熔体在 973 K 下等温扩散 20 min 的实验，对于典型的升、降温速度 $U_h = 0.4$ K/s 和 $U_c = 0.8$ K/s，可以算出 $\Delta_{LC} \approx 33\%$ ，也就是说升、降温过程的传质会导致测量的扩散系数偏大 $1/3$ [11]。可见，长管技术中，升、降温过程对测量结果具有显著的影响。需要强调的是，尽管增大升、降温速度能降低 Δ_{LC} ，但过大的升、降温速度很可能会导致严重的温度不均匀，引发对流，造成更大的测量误差。

4 初始剪切扰动对切单元技术或多层平动剪切技术测量结果的影响

为了避免升、降温过程对扩散测量结果的干扰，提高实验测量精度，人们在长管技术的基础上提出了多层平动剪切技术和切单元技术。在升温阶段，这两种技术使扩散偶样品保持分离；待系统达到等温扩散温度并稳定后，通过一次剪切操作使样品对接，扩散开始。待扩散结束后，再次剪切使样品分离成若干小单元。当系统冷却至室温后，取出这些样品单元进行成分分析，获得成分分布。从上述实验过程不难看出，虽然这两种技术有效避免了升、降温过程的影响，但初始剪切操作会引入对流，破坏扩散偶的初始浓度分布，影响测量结果(见图 2)，这里将定量分析这种效应带来的影响。

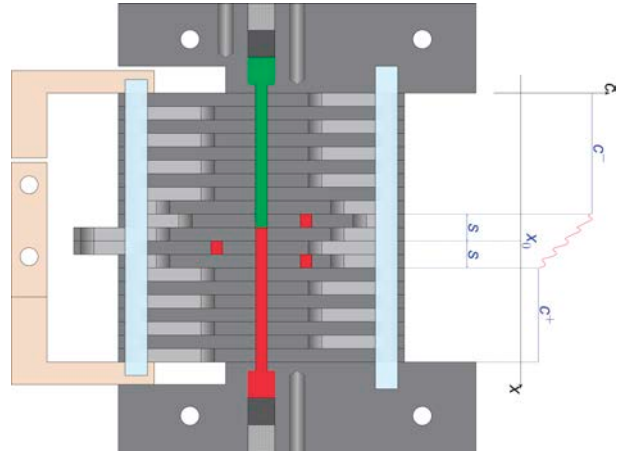


图 2 (网络版彩图) 多层平动剪切技术测量合金熔体扩散过程中，初始剪切操作导致的初始成分波动示意图。

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of initial compositional fluctuations induced by the initial shear operation in the multi-slice sliding cell technique for measuring diffusion in liquid metal alloys.

假设由于初始剪切，导致 $[x_0-s, x_0+s]$ 范围内的浓度发生剧烈波动，我们用函数 $\zeta(x)$ 表示，这里 x_0 表示初始对接位置，为了下面讨论方便，这里取 $x_0=0$ ，即初始对接位置为原点位置。则扩散偶的初始浓度分布 $c_0(x)$ 具有如下形式：

$$c_0(x) = \begin{cases} c^+, & x > s \\ \zeta(x), & |x| \leq s \\ c^-, & x < -s \end{cases}, \quad (23)$$

在忽略扩散系数的浓度依赖后，根据 Fick 第二定律，扩散 t 时刻后，扩散偶的浓度分布为：

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} c_0(y) \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right] dy, \quad (24)$$

将式(23)代入式(24)可得:

$$c(x, t) = \frac{c^+ + c^-}{2} + \frac{c^+}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x-s}{\sqrt{4Dt}}\right) - \frac{c^-}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x+s}{\sqrt{4Dt}}\right) + \varphi(x, t), \quad (25)$$

其中:

$$\varphi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-s}{\sqrt{4Dt}}}^{\frac{x+s}{\sqrt{4Dt}}} \zeta(x-z\sqrt{4Dt}) e^{-z^2} dz, \quad (26)$$

注意到:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-s}{\sqrt{4Dt}}}^{\frac{x+s}{\sqrt{4Dt}}} \zeta(x-z\sqrt{4Dt}) e^{-z^2} dz \leq \zeta_{\max} \cdot \frac{s}{\sqrt{\pi Dt}}, \quad (27)$$

这里, $\zeta_{\max}$ 表示 $\zeta(x)$ 的最大值。根据式(27)可知, 当:

$$t \gg t_0 = \frac{s^2}{\pi D}, \quad (28)$$

时, $\varphi(x, t)$ 趋于 0。这里, t_0 为扩散偶受初始剪切扰动区域的扩散耗散特征时间。相应地, 式(25)可化为:

$$c(x, t) = \frac{c^+ + c^-}{2} + \frac{c^+ - c^-}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right), \quad (29)$$

可见, 当扩散时间 t 足够长后, 初始剪切效应对扩散的影响可忽略不计。

为了验证上述结论, 我们设定 $c^+ = 25$, $c^- = 15$ (at.%), 构造了长度为 30 mm 的扩散偶初始成分分布 $c_0(x)$, 如图 3 中的蓝色实线所示。其中, 对接位置为 $x_0 = 15$ mm, 在其两侧各 $s = 1.3$ mm 的范围内(W. A. Arnold 等人通过计算机模拟的结果表明, 剪切扰动的区域约为扩散偶直径的长度, 即 $s \approx d^{[28]}$ 。因此, 这里 s 的取值与多层平动剪切实验中扩散偶直径 d 一致), 利用随机函数生成扰动项 $\zeta(x)$, 以表征初始剪切的影响。随后, 采用有限体积法对 Fick 第二定律进行离散, 得到浓度 $c(x, t)$ 的演化结果。扩散系数取 $D = 4.4 \times 10^{-9}$ m²/s, 该数值来源于在 973 K 下直径 $d = 1.3$ mm 的 Al₈₅Cu₁₅-Al₇₅Cu₂₅ 扩散偶实验测量结果^[11]。由参数 s 和 D 可得 $t_0 = s^2/(\pi D) \approx 122$ s。

图 3 中的红色实线和绿色实线分别给出了浓度分布 $c_0(x)$ 在初始剪切后扩散 $5t_0$ 和 $10t_0$ 时的结果。可以看到, 尽管初始浓度分布 $c_0(x)$ 具有较为复杂的形态, 但在扩散 $5t_0$ 后, $c(x, t)$ 已经接近式(29)所示的误差函数形式。作为对比, 图 3 中的虚线展示了在不考

虑初始剪切扰动条件下得到的结果。由实线与虚线的对比可知, 扩散至 $10t_0$ 时, 初始剪切的影响已相当微弱, 预期随着扩散时间的进一步增加, 其影响将继续减小。

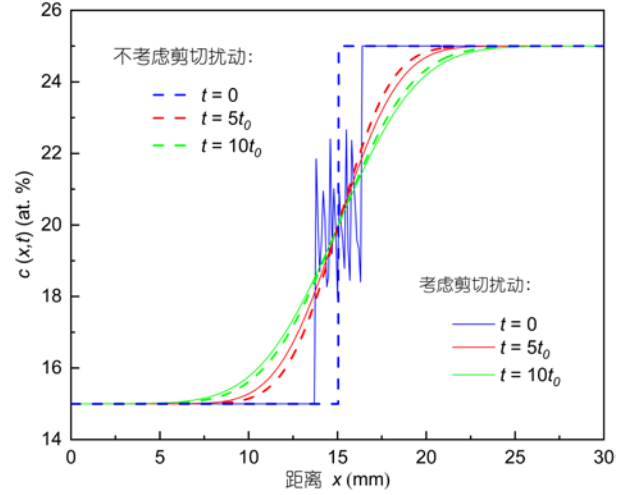


图 3 (网络版彩图) 考虑(实线)和不考虑(虚线)初始剪切扰动情形下, 利用有限体积法离散 Fick 第二定律获得的浓度谱 $c(x, t)$, 其中 $c^+ = 25$, $c^- = 15$ (at. %), $s = 1.3$ mm, $D = 4.4 \times 10^{-9}$ m²/s, t 表示扩散时间, t_0 表示式(28)定义的受初始剪切扰动区域的扩散耗散特征时间。

Figure 3 (Color online) Concentration profiles $c(x, t)$ from finite-volume discretization of Fick's second law, with (solid lines) and without (dashed lines) considering the initial shear disturbance, where $c^+ = 25$, $c^- = 15$ (at.%), $s = 1.3$ mm, $D = 4.4 \times 10^{-9}$ m²/s, t denotes the diffusion time, while t_0 represents the characteristic diffusion dissipation time of the region affected by the initial shear perturbation, as defined in Eq. (28).

利用下式对获得的 $c(x, t)$ 进行拟合, 可得到扩散长度 $l(t)$:

$$c(x, t) = \frac{c^+ + c^-}{2} + \frac{c^+ - c^-}{2} \operatorname{erf}\left[\frac{x - x_0}{l(t)}\right], \quad (30)$$

图 4 给出了存在初始剪切扰动下, 扩散长度 l 随扩散时间的变化。从该图可以看出, 由于初始剪切扰动的影响, 初始扩散阶段的 l^2 显著偏离线性行为。当扩散时间超过 $5t_0$ 后, l 随扩散时间的变化可以用下式描述:

$$l^2 = 4D_{\text{fit}} t + A, \quad (31)$$

其中, A 是一个常数, 用于表示初始剪切的影响。图 4 中的粉红色实线为式(31)在 $5t_0 \leq t \leq 10t_0$ 范围内的拟合结果。可以看出, 拟合曲线与数值结果符合良好。拟

合得到的扩散系数为 $D_{fit}=4.36\times10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$, 其对设定值 $D=4.4\times10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ 的偏离不超过 1%, 远低于实验测量误差。这表明, 即便存在初始剪切扰动, 通过分析扩散偶在长时间尺度($t\geq5t_0$)下的演化行为, 多层平动剪切技术仍能够获得高精度的扩散系数。

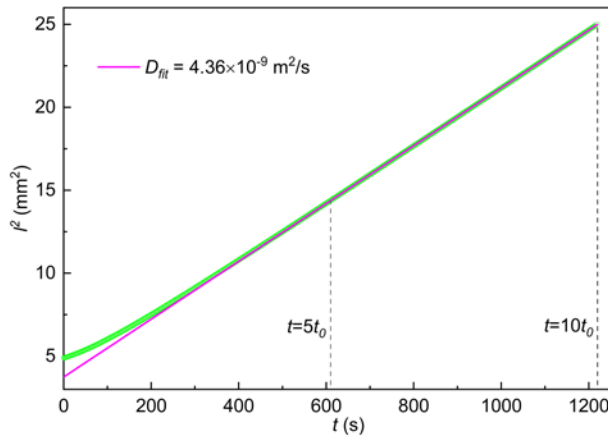


图4 (网络版彩图) 存在初始剪切扰动下, 扩散长度 l 随扩散时间的变化。其中, 粉红色实线表示在 $5t_0$ 到 $10t_0$ 范围内利用式(31)拟合的结果。这里, t 表示扩散时间, t_0 表示式(28)定义的受初始剪切扰动区域的扩散耗散特征时间。

Figure 4 (Color online) Diffusion length l versus time with initial shear disturbance. The pink solid line represents the fitting results using Eq. (31) in the time range of $5t_0$ to $10t_0$. Here, t denotes the diffusion time, while t_0 represents the characteristic diffusion dissipation time of the region affected by the initial shear perturbation, as defined in Eq. (28).

5 结论与讨论

在地面环境下测量金属熔体扩散不可避免地受

重力影响, 主要体现在三方面: 一是重力作为外场力, 会引入一个与 g 成正比的扩散通量。该效应在地面实验中始终存在, 但通常导致的测量偏差较小, 可予以忽略。二是体系中若存在轴向浓度或温度梯度, 且 Rayleigh 数超过临界值, 将产生对流, 对扩散测量造成严重干扰。由于 Rayleigh 数与 g 成正比, 微重力条件能够显著抑制此类对流的发生。三是径向温度梯度与重力耦合同样会诱发对流, 使测得扩散系数偏离真实值。由于实际实验中难以保证径向温度完全均匀, 此类效应几乎不可避免, 且难以有效表征。该效应与 g^2 成正比, 因此在微重力环境下能够被显著削弱。综上所述, 为获得精确且可靠的金属熔体扩散系数, 开展空间微重力条件下的扩散实验具有不可替代的重要意义。

目前, 空间熔体扩散测量主要技术包括长管技术、切单元技术和多层平动剪切技术。其中, 长管技术结构简单, 但易受升、降温过程影响, 测量误差往往超过 30%, 这一内在缺陷限制了其大规模应用。切单元技术和多层平动剪切技术能够有效规避此类影响, 但初始剪切会引入一定扰动。本文的分析表明, 通过考察扩散偶在长时间尺度上的演化行为, 可以显著削弱初始剪切效应的影响, 从而获得精确可靠的熔体扩散系数。相比切单元技术, 多层平动剪切技术装置更简洁、操作更便捷, 更适合复杂的空间微重力环境, 预计将在未来空间熔体扩散研究中发挥关键作用。

致谢 感谢课题组成员在实验与讨论过程中给予的帮助和支持。

参考文献

- 1 Xu W, Sandor M T, Yu Y, et al. Evidence of liquid-liquid transition in glass-forming $\text{La}_{50}\text{Al}_{35}\text{Ni}_{15}$ melt above liquidus temperature. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 7696
- 2 Kirkaldy J S, Young D J. *Diffusion in the Condensed State*. London: The Institute of Metals, 1987
- 3 Lü Y J. Crystal growth velocity in deeply undercooled Ni-Si alloys. *Philos Mag Lett*, 2012, 92(2): 56-66
- 4 Herlach D M, Galenko P K, Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. London: Elsevier, 2007
- 5 Kasperovich G, Meyer A, Ratke L. Microsegregation in AlCu4 and the importance of accurate liquid diffusion data. *Giessereiforschung*, 2010, 62(4): 8
- 6 Mao Y W. *Metallurgical Melts* (in Chinese). Beijing: Metallurgy Industry Press, 1994 [毛裕文. 冶金熔体. 冶金工业出版社, 1994]
- 7 Horbach J, Rozas R E, Unruh T, et al. Improvement of computer simulation models for metallic melts via quasielastic neutron scattering: A case study of liquid titanium. *Phys Rev B*, 2009, 80(21): 212203

- 8 Provatas N, Elder K. Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011
- 9 Hansen J-P, McDonald I R. Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter. New York: Academic press, 2013
- 10 Weis H, Kargl F, Kolbe M, et al. Self- and interdiffusion in dilute liquid germanium-based alloys. J Phys Condens Matter, 2019, 31(45): 455101
- 11 Hu J L, Wang P, Jia Y H, et al. A liquid metal diffusion measurement technique integrating the X-ray radiography and multi-slice sliding cell. Rev Sci Instrum, 2024, 95(10): 103901
- 12 Sondermann E, Voigtmann T, Meyer A. Influence of gravity on atomic mobility in a liquid. Microgravity Sci Technol, 2022, 34(5): 93
- 13 Walter H U. Fluid Sciences and Materials Science in Space: A European Perspective. Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2012
- 14 Zhong L X, Hu J L, Zhang B. Research progress in diffusion in liquid metals under microgravity (in Chinese). Mater China, 2017, 36(7): 492-502 [钟浪祥, 胡金亮, 张博. 空间环境下金属熔体扩散研究进展. 中国材料进展, 2017, 36(7): 492-502]
- 15 De Groot S R, Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. New York: Dover Publications, 1962
- 16 Callen H B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. New York: John Wiley & Sons, 1991
- 17 Krüger A T, Sondermann E, Meyer A. Measurement of the Soret coefficient in liquid Al-Ag alloys using X-ray radiography. Phys Rev B, 2023, 107(6): 064301
- 18 Brillo J, Egry I, Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al-Ag and Al-Cu alloys. Int J Mater Res, 2008, 99(2): 162-167
- 19 Antar B N, Nuotio-Antar V S. Fundamentals of Low Gravity Fluid Dynamics and Heat Transfer. Boca Raton: CRC Press, 2019
- 20 Polyanin A D, Zaitsev V F. Handbook of Ordinary Differential Equations: Exact Solutions, Methods, and Problems. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC, 2017
- 21 Kargl F, Sondermann E, Weis H, et al. Impact of convective flow on long-capillary chemical diffusion studies of liquid binary alloys. High Temp High Press, 2013, 42(1)
- 22 Schiller T, Sondermann E, Meyer A. New analyzing approaches for in situ interdiffusion experiments to determine concentration-dependent diffusion coefficients in liquid Al-Au. Metals, 2021, 11(11): 1772
- 23 Sondermann E, Jakse N, Binder K, et al. Concentration dependence of interdiffusion in aluminum-rich Al-Cu melts. Phys Rev B, 2019, 99(2): 024204
- 24 Porth C B, Cahoon J R. Interdiffusion of Bi in liquid Sn. J Phase Equilibria Diffus, 2010, 31(2): 149-156
- 25 Platten J K, Legros J C. Convection in Liquids. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984
- 26 Garandet J P, Barat C, Duffar T. The effect of natural convection in mass transport measurements in dilute liquid alloys. Int J Heat Mass Transfer, 1995, 38(12): 2169-2174
- 27 Brillo J, Chathoth S M, Koza M M, et al. Liquid Al₈₀Cu₂₀: Atomic diffusion and viscosity. Appl Phys Lett, 2008, 93(12): 121905
- 28 Arnold W A, Matthiesen D. Numerical simulation of the effect of shearing on the concentration profile in a shear cell. J Electrochem Soc, 1995, 142(2): 433

Gravitational effects and key issues in melt diffusion measurements

HU JinLiang¹, WANG Peng¹, HUANG FeiQi¹, LU Zhi¹, PAN MingXiang¹ ZHANG Bo¹ & WANG WeiHua¹

¹ Songshan Lake Materials Laboratory (SLAB), 523830 Dongguan, China

Accurate and reliable melt diffusion coefficients are not only fundamental for understanding melt dynamics but also serve as critical parameters for materials design and solidification modeling. However, the terrestrial gravitational field can significantly affect the measurement accuracy of diffusion by introducing additional fluxes and inducing convection. To quantitatively evaluate these effects, this study derives an expression for the additional flux induced by gravity as an external field based on phenomenological relations and estimates its magnitude. Meanwhile, gravity-induced convection is analyzed under both axial and radial temperature gradients, and the role of gravity is quantitatively revealed. Furthermore, the influences of heating and cooling processes in the long-capillary technique and initial shear disturbances in the shear-cell and multi-slice sliding cell techniques are examined. The analysis shows that heating and cooling processes in the long-capillary technique can introduce measurement errors exceeding 30%, whereas the effects of initial disturbances in the shear-cell and multi-slice shear-cell techniques can be eliminated by analyzing the long-term evolution of concentration profiles, thereby enabling accurate and reliable diffusion coefficients. Overall, this study highlights the necessity and irreplaceability of conducting melt diffusion experiments under microgravity conditions and provides important guidance for the selection and optimization of space-based melt diffusion measurement techniques.

metallic melts, diffusion, gravity, phenomenological relations, multi-slice shear-cell techniques