2016

• ФИЗИКА •

Вып. 3 (34)

УДК 532.5; 532.72 PACS 47.55.pd

К вопросу о механизме крупномасштабного переноса компонентов металлических расплавов в неоднородно нагретых тонких капиллярах

В. А. Демин^а, М. И. Петухов^b

Пермский государственный национальный исследовательский университет 614990, Пермь, ул. Букирева, 15 ^a email: demin@psu.ru

^b email: geniusmaxp@yandex.ru

В работе представлены результаты численного моделирования концентрационной конвекции двухкомпонентного металлического расплава, заключенного в вертикальном неоднородном по температуре тонком капилляре. Предполагается, что на боковых стенках капилляра справедливо модельное условие полного несмачивания. Вследствие этого эффекта на вертикальных границах формируется свободная поверхность, на которой за счет внешнего продольного градиента температуры возникает термокапиллярная сила, заставляющая перемещаться жидкие элементы на большие расстояния, сравнимые с аксиальными размерами самого капилляра. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности, термокапиллярная сила, движение в объеме и диффузия характеризуются существенно разными временами. Эти механизмы порождают крупномасштабный циркуляционный процесс в виде выноса примеси на поверхность в более нагретой верхней части капилляра, ее последующего быстрого переноса вниз вдоль границы посредством термокапиллярной силы и возвращения ее обратно в объем за счет десорбции в нижней части капилляра. Расчеты, выполненные методом конечных разностей, показывают, что подъемная скорость возвратного движения в объеме меньше, чем на поверхности, поэтому на стадии насыщения примесь имеет свойство накапливаться у нижнего торца капилляра. Течение после установления, как на поверхности, так и в объеме, является стационарным и главным образом определяется числом Марангони. Интенсивность движения и адсорбционно-десорбционные процессы на свободной поверхности оказывают решающее воздействие на формирование полей поверхностной и объемной концентрации, а также быстроту перераспределения компонентов в расплаве. Таким образом, продемонстрирован один из возможных механизмов продольного разделения жидких молекулярных смесей на компоненты в тонких каналах, что может объяснить результаты некоторых экспериментов по сегрегации расплавов легкоплавких металлов.

Ключевые слова: концентрационная конвекция; свободная поверхность; температурная неоднородность поверхностного натяжения; адсорбционно-десорбционные процессы

Поступила в редакцию 17.10.2016; принята к опубликованию 03.12.2016

On mechanism of large-scale transfer of molten metal components in non-uniformly heated thin capillaries

V. A. Demin^a, M. I. Petukhov^b

Perm State University, Bukireva st. 15, 614990, Perm ^a email: demin@psu.ru

^b email: geniusmaxp@yandex.ru

[©] Демин В. А., Петухов М. И., 2016

The results of numerical simulation for concentration-induced convection have been presented in this paper. Two-component melt of both liquid metals filling vertical thin capillary with non-uniform temperature distribution on the boundaries is considered. It is assumed that the condition of absolute nonwetting takes place on the sidewalls. Because of this effect there is a free surface on vertical boundaries, where thermocapillary force is appeared due to the external longitudinal temperature gradient which makes to move liquid elements at a big distance, compared with axial size of capillary. Processes of adsorption-desorption on a surface, thermocapillary force, motion in a volume and diffusion are characterized by essentially different times. These mechanisms generate a large-scale process of circulation as carrying-out of admixture on the surface in the hot higher part of capillary, its following transfer down along the boundary due to thermocapillary force and its return in the volume over the desorption in the lower part of capillary. The numerical calculations by the method of finite differences show that the lifting speed of returning motion in the volume is less, than on the surface, that's why admixture in the stage of saturation can be accumulated nearby the lower part of capillary. After establishing the flow is stationary and determined as in the volume as on the surface by the Marangony number. Intensity of motion and processes of adsorption-desorption on the free boundary have the decisive influence upon the formation of surface and volume concentration fields and speed of redistribution of components in a mixture. Thus, one of the possible mechanisms of longitudinal division on components of liquid binary mixtures in thin channels has been demonstrated. This can explain the results of certain experiments with fusible metals on segregation of molten metal mixes.

Keywords: concentration-induced convection; free surface; temperature inhomogeneity of capillary tension; processes of adsorption and desorption

Received 17.10.2016; accepted 03.12.2016

doi: 10.17072/1994-3598-2016-3-65-71

1. Введение

Изучение процессов массопереноса в многокомпонентных средах, в ходе которых происходит перераспределение концентрации, имеет большое прикладное значение. В то же время указанные явления весьма распространены в природе, поэтому они часто становятся объектом как экспериментальных, так и теоретических исследований. С данными эффектами можно столкнуться в ходе управления химическими реакциями при реализации различных технологических процессов, в металлургии при получении сплавов с заданными свойствами, промышленной очистке воды, воздуха и т.д. Процессы перераспределения компонентов в сложных по составу средах могут быть вызваны диффузией, седиментацией, термодиффузией термо- или концентрациионно-капиллярным эффектом и, как правило, сопровождаются конвекцией, что значительно усложняет их изучение. Существует немало ситуаций, когда необходимо принимать во внимание все вышеперечисленные факторы для объяснения наблюдаемых в экспериментах явлений.

Однако бывает и обратная ситуация, когда достаточно учесть всего один или два механизма, чтобы полностью описать некий процесс. В частности, в [1–3] было установлено определяющее влияние термодиффузии на динамику жидких смесей в тонких полостях с границами высокой теплопроводности. В различных постановках были решены задачи о перераспределении компонентов бинарных молекулярных смесей в неоднородных по температуре полостях. В качестве рабочих рассматривались водно-солевые растворы, смесь четыреххлористого углерода и декана, растворы этилового спирта в воде с различным соотношением компонентов. Показано, что наиболее эффективно процесс разделения смесей идет только на фоне медленного конвективного движения, интенсивность которого, тем не менее недостаточна для размывания термодиффузионных потоков. В [1] исследовалось термодиффузионное разделение бинарной смеси (водно-солевого раствора) на составляющие при самопроизвольном остывании в капилляре за конечное время. Установлено, что наиболее заметное разделение на компоненты происходит при начальной вертикальной ориентации канала. В [2] была рассмотрена конвективная петля, подогреваемая снизу, в которой в ходе движения за счет термодиффузионного разделения в поперечном сечении каналов возникали специфические перебросовые колебания жидкости. В [3] исследовалось разделение бинарной смеси при ее неоднородном нагреве в наклонном слое. Слой нагревался сверху со стороны широкой грани. Найдены оптимальные значения углов наклона, при которых процесс разделения за счет положительной термодиффузии является наиболее эффективным. В [4] была решена задача оседания наночастиц в феррожидкости в подогреваемом снизу или сверху тонком вертикальном канале. Была предложена новая методика измерения коэффициента термодиффузии для феррочастиц магнитной жидкости.

В рамках обсуждаемой здесь тематики разделения жидких смесей в тонких каналах любопытное явление было обнаружено в работе [5], которая была посвящена изучению перераспределения компонентов расплавленной смеси двух металлов в капилляре, помещенном в печь при температуре выше точки плавления. После охлаждения в описанных экспериментах был достигнут достаточно большой перепад концентрации компонентов на концах капилляра (~5 – 10%), что оказалось весьма неожиданным и труднообъяснимым результатом с точки зрения физики металлов. В ходе многочисленных опытов было выявлено несколько интересных особенностей явления: устремление перепада концентрации к ненулевому пределу при увеличении продолжительности эксперимента, разделение смеси происходило только в случае вертикальной ориентации капилляра в печи, наблюдалось уменьшение перепада концентрации при увеличении температуры выдержки расплава.

В работе [6] была сделана попытка объяснения открытого ранее явления. Для этого была решена задача о броуновском движении и оседании частиц, поведение которых описывалось уравнением Фоккера-Планка. Под частицами понимались конгломераты атомов, которые образуются в ходе ликвации. Рассматривались стационарные решения упомянутого уравнения. В ходе оценок и вычислений ключевым оказалось слагаемое, включающее скорость седиментации. Автор определил ее через баланс силы тяжести, выталкивающей и вязкой сил из второго закона Ньютона. Выяснилось, что получившееся решение только качественно согласуется с предельным по времени случаем и не позволяет ответить на большинство вопросов. В полученном решении скорость оседания выражается через усредненный радиус некоторого конгломерата частиц, точный состав которого остался неопределенным. Позднее по результатам рентгеноструктурного анализа оказалось, что зернистость структуры сплава после охлаждения не согласуется с полученными оценками. Иными словами, объяснение расслоения по плотности в расплаве за счет седиментации оказалось непригодным для количественного объяснения экспериментальных данных. Как следствие, при изучении данной проблемы необходима другая физическая модель явления, которая бы позволила объяснить непрерывный характер и специфический вид зависимостей для продольных распределений концентрации компонентов сплава, а также удивительную быстроту процесса разделения.

В настоящей работе предлагается другой подход для объяснения значительного продольного расслоения на компоненты бинарного металлического расплава при помощи включения в модель не только диффузионно-концентрационного, но и конвективного механизма переноса в объеме. В дополнение потребовалось учесть термокапиллярный и адсорбционно-десорбционный механизмы на свободной вертикальной поверхности. При этом предполагается, что вследствие процессов теплообмена верхняя часть капилляра всегда горячее нижней, т. е. имеется постоянный градиент температуры, направленный вверх, что, как будет показано ниже, может привести к генерации термокапиллярного течения за счет температурной неоднородности поверхностного натяжения.

2. Постановка задачи

Рассмотрим вертикально ориентированный капилляр, заполненный бинарной молекулярной смесью. На боковых границах канала поддерживается постоянный градиент температуры, направленный вертикально вверх (рис. 1).



Рис. 1. Геометрия задачи. Система координат

Подобное распределение температуры имеет место в печах при плавлении металлов. А именно, даже при однородном нагреве всех стенок нагревательной камеры в верхней части рабочего объема образуется так называемая тепловая шапка из более горячего воздуха. В результате на вертикальных границах длинного капилляра, помещенного в эту камеру, неизбежно возникает неоднородное продольное распределение температуры, соответствующее нагреву сверху. Предварительные оценки показывают, что разность температур от одного до десяти градусов между торцами уже может вызвать крупномасштабный массоперенос компонентов, приводящий к сегрегации расплава. Для более ясной демонстрации специфического механизма массопереноса задача решалась в двумерной постановке. Далее будем предполагать, что на боковых стенках капилляра справедливо модельное условие полного несмачивания. Вследствие этого эффекта на вертикальных границах формируется свободная поверхность, на которой за счет внешнего продольного градиента температуры возникает термокапиллярная сила, заставляющая перемещаться жидкие элементы вниз вдоль границы раздела по направлению возрастания коэффициента поверхностного натяжения.

Для описания конвективных течений бинарной молекулярной смеси воспользуемся уравнениями для несжимаемой жидкости, представляющими собой систему гидродинамических уравнений в приближении Буссинеска [7]:

$$\begin{split} &\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + v\Delta\vec{v} + g\left(\beta_T T - \beta_C C\right)\vec{\gamma} \\ &\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)T = \chi\Delta T , \quad \mathrm{div}\vec{v} = 0 , \\ &\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)C = D\Delta C , \end{split}$$

где v, p, T, C – поля скорости, давления, температуры и концентрации тяжелого компонента смеси, β_T, β_C – коэффициенты температурного и концентрационного увеличения плотности; $\rho; \chi, v, D$ – температуропроводность, кинематическая вязкость и коэффициент диффузии, g – величина ускорения свободного падения, $\vec{\gamma}$ – единичный вектор, направленный вертикально вверх.

Также рассматривалось уравнение для поверхностной концентрации с учетом на ней адсорбционно-десорбционных эффектов [8]:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla^{S} \left(\vec{\upsilon} \, \Gamma \right) = D_{S} \Delta^{S} \, \Gamma + k_{A} C - k_{D} \Gamma \, .$$

где Γ – поле поверхностной концентрации тяжелого компонента смеси; D_S , k_A , k_D – коэффициенты поверхностной диффузии, адсорбции и десорбции. Индекс *s* у операторов обозначает дифференцирование по координатам поверхности.

Горизонтальные торцы канала считались твердыми, и на них для простоты ставилось условие прилипания, а также условие отсутствия потока вещества через границу. На вертикальной свободной поверхности ставилось условие непротекания. В граничном условии для концентрации учитывалось явления адсорбции-десорбции [9]:

$$x = 0: \quad -D\frac{\partial C}{\partial x} = -k_A C + k_D \Gamma ,$$

$$x = L: \quad -D\frac{\partial C}{\partial x} = k_A C - k_D \Gamma .$$

Пример использования подобных граничных условий можно увидеть в [10].

В безразмерной форме данные уравнения принимают вид:

$$\begin{split} &\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} (\vec{v} \nabla) \vec{v} = \nabla p + \Delta \vec{v} + \operatorname{Ra} \left(T - C \right) \vec{\gamma} , \\ &\operatorname{Pr} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\vec{v} \nabla \right) T = \Delta T , \\ &\operatorname{div} \vec{v} = 0 , \\ &\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} (\vec{v} \nabla) C = \frac{1}{\operatorname{Sc}} \Delta C , \\ &\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} \nabla^{S} \left(\vec{v} \Gamma \right) = \frac{1}{\operatorname{Sc}_{S}} \Delta^{S} \Gamma + k_{+} C - k_{-} \Gamma , \end{split}$$

$$x = 0: -\frac{1}{\text{Sc}} \frac{\partial C}{\partial x} = -k_{+}C + k_{-}\Gamma,$$

$$x = L: -\frac{1}{\text{Sc}} \frac{\partial C}{\partial x} = k_{+}C - k_{-}\Gamma,$$

$$z = 0, z = H: \frac{\partial C}{\partial z} = 0,$$

гле

$$Ra = \frac{g\beta_T \Theta L^3}{v\chi}, Pr = \frac{v}{\chi}, Sc = \frac{v}{D}, Sc_s = \frac{v}{D_s},$$
$$k_+ = \frac{k_A L}{v}, k_- = \frac{k_D L^2}{v};$$

Ra, Pr, Sc – числа Рэлея, Прандтля и Шмидта; Sc_S – поверхностное число Шмидта, L и H – безразмерные толщина и высота капилляра, Θ – перепад температуры вдоль вертикальной оси. Коэффициенты k_+ и k_- имеют смысл безразмерных коэффициентов адсорбции и десорбции. Единицы измерения расстояния, объемной и поверхностной концентрации, времени, скорости, температуры и давления выбираются следующим образом: L, $\Theta \beta_T / \beta_C$, Ω^2 / v , χ / L , Θ , $\rho v \chi / L^2$.

Задача решалась в терминах функции тока ψ , которая связана с компонентами скорости следующими соотношениями:

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v_z = -\frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

При этом вводилось поле ϕ , совпадающее с точностью до знака с завихренностью:

$$\varphi = \Delta_1 \psi$$
, $\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Поверхностное натяжение зависит от температуры линейно: $\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 T$. Поэтому граничные условия для напряжений на вертикальных свободных границах задавались следующим образом:

$$x = 0: \quad \eta \frac{\partial v_z}{\partial x} = \sigma_1 \frac{\partial T}{\partial z},$$

$$x = L: \quad \eta \frac{\partial v_z}{\partial x} = -\sigma_1 \frac{\partial T}{\partial z},$$

которые после обезразмеривания представляются в форме:

$$x = 0; \quad \varphi = -\mathrm{Ma} \frac{\partial T}{\partial z},$$
$$x = L; \quad \varphi = \mathrm{Ma} \frac{\partial T}{\partial z},$$

где Ма = $\sigma_1 \Theta L/\eta \chi$ – число Марангони, η – динамическая вязкость.

В такой постановке задача решалась методом конечных разностей с помощью двухполевого метода [11] посредством программы, написанной на языке Fortran-90. В расчетах использовалась рабочая сетка 27:411, при этом высота полости бралась много больше толщины H = 30, L = 1. Для проведения расчетов были заданы следующие значения параметров: Ra = 0.005, Ma = 25, $k_+ = 0.0001, k_- = 0.054$, Sc = 650, Sc_s = 520, Pr = 0.5.



Рис. 2. Поля объемной концентрации (а), функции тока (б) и температуры (в) в момент времени t = 150

При этом в ходе каждой реализации задавались следующие начальные условия: t = 0: $\psi = 0$, C = 0,05 (в исходных единицах концентрации), $\Gamma = 0$. Внутри капилляра T = 0, а на поверхности вдоль оси z задавалось линейное распределение температуры так, чтобы его градиент был направлен вверх. Производные в граничных условиях для концентрации на горизонтальных торцах выражались по формулам второго порядка точности при помощи трехточечной аппроксимации, а на вертикальных – с помощью пятиточечной. Односторонняя производная функции тока по x в уравнении для поверхностной концентрации также расписывалась по трехточечной схеме.

3. Результаты расчетов

По результатам проведения численного моделирования было установлено, что при использовании предложенной модели в капилляре действительно происходит заметное продольное перераспределение компонентов смеси (рис. 2, 3).



Рис. 3. Профили объемной (1) и поверхностной (2) концентрации в момент времени t = 150



Рис. 4. Вертикальная компонента скорости в момент времени t = 150

В численных расчетах разность концентраций (рис. 2, *a*) между торцами капилляра достигает значений сравнимых с экспериментом (~ 1%). Одним из основных факторов, который приводит к данному эффекту, является концентрационнокапиллярный механизм. Вследствие температурной неоднородности поверхностного натяжения на свободной границе генерируется опускное течение, скорость которого растет при увеличении числа Марангони. Характерный профиль вертикальной компоненты скорости показан на рис. 4.



Рис. 5. Максимальное (1) и минимальное (2) значения объемной концентрации и поверхностной концентрации (3) в зависимости от времени

При этом из-за действия адсорбционнодесорбционного механизма происходит постоянное перераспределение вещества между поверхностью и объемом, что в начальные моменты может приводить к появлению градиента концентрации, направленного вниз. В то же время, как видно из рис. 5, разность концентраций между верхом и низом в соответствии с экспериментом растет с течением времени по величине, постепенно выходя на некоторое предельное значение.

4. Заключение

По результатам численного моделирования можно сделать вывод, что совокупный учет эффекта несмачивания, конвекции и действия термокапиллярных сил позволяет качественно объяснить данные, полученные в работах [5, 6] и в целом воспроизвести их. Физически это означает, что получающаяся разность концентраций компонентов на торцах капилляра возникает из-за температурной неоднородности поверхностной энергии компонентов и эффектов адсорбции-десорбции на свободных границах. Основной проблемой, возникающей при анализе результатов численного моделирования, является необходимость экспериментальной проверки исходных гипотез, положенных в основу расчетной схемы.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-01-00662 а.

Список литературы

1. Глухов А. Ф., Демин В. А., Третьяков А. В. О влиянии термодиффузии на перераспределение примеси при остывании столба бинарной жидкости // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 11. С. 118-127.

- Глухов А. Ф., Демин В. А., Путин Г. Ф. О разделении смесей в связанных каналах // Прикладная механика и техническая физика. 2009. Т. 50. № 1. С. 68–77.
- 3. *Демин В. А.* Конвективные сепараторы // Прикладная физика. 2013. № 4. С. 60–67.
- Демин В. А. Оседание наночастиц в однородной несущей жидкости при наличии термодиффузии // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2013. Вып 1 (23). С. 20–24.
- 5. Гаврилин И. В., Фролова Т. Б., Захаров В. П. О ликвации в жидких эвтектических сплавах // Известия АН СССР. Металлы, 1984. № 3. С. 191-193.
- 6. Гаврилин И. В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Известия АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
- Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
- 8. Братухин Ю. К., Макаров С. О. Гидродинамическая устойчивость межфазных поверхностей. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2005. 240 с.
- Slavtchev S., Hennenberg M., Legros J.-C., Lebon G. Stationary solutal Marangoni instability in a two-layer system // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. Vol. 203. N. 2. P. 354–368.
- Бирих Р.В. Устойчивость однородной нестационарной диффузии ПАВ через плоскую границу раздела жидкостей // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2016. Вып 1 (32). С. 64–70.
- 11. *Тарунин Е. Л.* Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции: учеб. пособие. Иркутск: изд-во Иркут. ун-та, 1990. 228 с.

References

- Glukhov A. F., Demin V. A., Tret'aykov A. V. On thermodiffusion influence on the dopant distribution during the freezing of binary liquid column. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering.* 2015, vol. 326. no. 11, pp. 118–127.
- 2. Demin V. A., Gluhov A. F., Putin G. F. Separation of mixtures in connected channels. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2009, vol. 50, no. 1, pp. 58–65.
- 3. Demin V. A. Convective separators. *Prikladnaia fizika* (Applied Physics), no. 4, 2013, pp. 60-67 (In Russian).
- 4. Demin V. A. Sedimentation of nanoparticles in a homogeneous carrying fluid in the presence of thermodiffusion. *Bulletin of Perm University*. *Physics*, 2013, no. 1 (23), pp. 20–24.

- Gavrilin I. V., Frolova T. B., Zaharov V. P. O likvatsii v zhidkih evtecticheskih splavah. *Russian Metallurgy (Metally)*, 1984, no. 3. pp. 191–193 (In Russian).
- 6. Gavrilin I. V. Sedimentatsionniy eksperiment pri izuchenii zhidkih splavov. *Russian Metallurgy* (*Metally*), 1985, no. 2, pp. 66–73 (In Russian).
- Gershuni G. Z., Zhukhovitskii E. M. Convective stability of incompressible fluids. Jerusalem: Keter Publishing House, 1976, 330 p.
- 8. Bratuhin U. K., Makarov S. O. *Gidrodinamicheskaya ustoichivost' mezhfaznyh poverhnostey* (Hydrodynamic stabilify of interfaces). Perm: Perm University Press, 2005. 240 p. (In Russian).
- 9. Slavtchev S., Hennenberg M., Legros J.-C., Lebon G. Stationary solutal Marangoni instability in a two-layer system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, vol. 203, no. 2, p. 354–368.
- Birikh R. V. Stability of homogeneous nonstationary surfactant diffusion through a flat interface between liquids *Bulletin of Perm University*. *Series: Physics*, 2016, no. 1 (32), pp. 64–70.
- 11. Tarunin E. L. Vychislitel'nyi eksperiment v zadachakh svobodnoi konvektsii (Numerical experiment in free convection problems). Irkutsk, Russia: Irkutsk University, 1990, 228 p. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Демин В. А., Петухов М. И. К вопросу о механизме крупномасштабного переноса компонентов металлических расплавов в неоднородно нагретых тонких капиллярах // Вестник Пермского университета. Физика. 2016. № 3 (34). С. 65–71. doi: 10.17072/1994-3598-2016-3-65-71

Please cite this article in English as:

Demin V. A., Petukhov M. I. On mechanism of large-scale transfer of molten metal components in non-uniformly heated thin capillaries // Bulletin of Perm University. Physics, 2016, no. 3 (34), pp. 65–71. doi: 10.17072/1994-3598-2016-3-65-71