УДК 532.5:532.72

РАЗДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В ТОНКОМ НАКЛОННОМ КАПИЛЛЯРЕ

© 2019 г. В. А. Демин^{а,*}, А. И. Мизев^b, М. И. Петухов^a, А. В. Шмыров^b

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия ^bИнститут механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

> * *e-mail: demin@psu.ru* Поступила в редакцию 05.04.2018 г. После доработки 13.06.2018 г. Принята к публикации 20.06.2018 г.

Проведено прямое численное моделирование процесса разделения бинарных легкоплавких металлических расплавов в тонком наклонном неоднородно нагретом капилляре. На основе законов и уравнений, справедливых в отношении многофазных гидродинамических систем, построена физическая модель, описывающая макроскопическое движение в расплаве и процесс разделения жидкой смеси на компоненты. Выполнено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными. Сопоставлено время разделения для разных углов наклона слоя, воспроизведена характерная концентрационная вилка, демонстрирующая динамику разделения, получено качественное согласие с экспериментом для концентраций компонентов в поперечном сечении. В ходе численного моделирования, максимально близко повторяющего последовательность действий в опытах, подтверждено наличие специфического максимума для разности концентраций на торцах при определенном угле наклона канала. Показано кардинальное различие между результатами расчетов, полученными в рамках рассматриваемой модели и теми выводами, которые вытекали ранее при объяснении эксперимента другими авторами.

Ключевые слова: бинарные расплавы, тонкий наклонный слой, несмачиваемые стенки, продольное перераспределение компонентов

DOI: 10.1134/S0568528119010043

Проблема разделения сложных по составу жидкостей на компоненты, в основном, сопряжена с практической необходимостью обогащения или, наоборот, обеднения истинных растворов различными составляющими. В ходе технологического цикла рабочая среда, как правило, неоднородно нагрета, что создает дополнительные трудности при управлении проходящими там физическими процессами вследствие появления дополнительного конвективного механизма тепло- и массопереноса. В подобных системах чаще всего процесс обогащения происходит за счет вторичных теплофизических процессов разделения типа термодиффузии [1, 2], в результате чего полезный выход продукта оказывается весьма низким, а сама технология малоэффективной как по затратам энергии, так и времени.

Даже при использовании методов разделения, в основе которых лежит прямое воздействие на систему внешних неоднородных силовых полей в большинстве случаев требуется многократная последовательность прогонок смеси через рабочее пространство используемой установки. Так, для эффективного разделения смеси с помощью центробежных сил, приходится пропускать ее через целый каскад центрифуг и сочетать этот процесс с процедурой механического отделения центрифугированного продукта на каждом промежуточном этапе.

Таким образом, в настоящее время поиск и исследование новых физических механизмов разделения смесей на атомарном (молекулярном) уровне являются важными задачами в естественных науках. Особую актуальность приобретает развитие данного направления физики применительно к микрофлюидным явлениям массопереноса в тонких каналах. Причем сами каналы могут иметь небольшие, но макроскопические размеры, в то время как природа процессов, лежащих в основе рассматриваемого явления, при этом оказывается микрофлюидной. Теоретическое описание одного из таких эффектов, обнаруженного еще в 80-х годах прошлого столетия, будет предложено ниже в данной работе.

ДЕМИН и др.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные опыты [3] проводились с бинарными расплавами относительно легкоплавких металлов Pb–Sn, Pb–Bi, Zn–Al, Al–Si, Bi–Sb, Cu–Cn, для которых справедлива диаграмма состояния эвтектического типа. Эвтектическому составу отвечает расплав с таким соотношением компонентов, которое дает наиболее низкую температуру солидификации для данной системы металлов, и она меньше, чем у каждого из отдельных компонентов. В частности, для расплава Pb–Sn, с которым выполнялась бо́льшая часть экспериментов, эвтектическому составу соответствует 38% свинца и 62% олова.

Бинарные расплавы приготавливались из чистых компонентов, процентное содержание основного элемента в которых контролировалось и составляло не менее 99.9% весовых долей. Далее металлы перекладывались в открытый тигель, и при температуре, превышающей точку ликвидуса для обоих элементов на 300–400°С, расплав тщательно механически перемешивался до однородного состояния. Столь сильный перегрев обеспечивал полную растворимость компонентов друг в друге и предотвращал объединение родственных атомов в кластеры. После этого расплав засасывался в обойму кварцевых или алундовых капилляров без нарушения продольной сплошности образцов. Длина капилляров варьировалась в пределах от 40 до 220 мм и всегда значительно превышала диаметр, который изменялся от 0.8 до 1.2 мм. Затем капилляры аккуратно герметизировались с торцов и ставились в вертикальном положении в печь при температуре выше точки плавления смеси (с перегревом приблизительно на 50°С по сравнению с точкой эвтектики). Следует отметить, что для выяснения природы явления небольшая часть образцов помещалась в печь горизонтально. Через время 1–2 часа капилляры доставались из печи и немедленно остужались. Алундовое или кварцевое покрытие удалялось и производилось исследование состава образцов в продольном и поперечном сечениях.

Главным результатом экспериментов [3] стало обнаружение неожиданного эффекта в виде довольно сильного перераспределения компонентов расплава в продольном сечении канала, которое происходило только в капиллярах, вертикально ориентированных в печи (в горизонтальных образцах распределение компонентов всегда оставалось однородным в пределах погрешности эксперимента). Один из компонентов (как правило, более тяжелый) накапливался преимущественно в нижней части образца, в то время как более легкий перемещался в верхнюю часть капилляра. Разница концентраций на торцах достигала 10-20%. Количественные данные по концентрации тяжелого компонента напоминали барометрическое распределения. Несмотря на это, уже в более ранней работе [3] было отмечено, что на оседание не только отдельных атомов, но даже целых конгломератов более тяжелого компонента требуется гигантское время, измеряемое годами. Иными словами, аналитическое решение седиментационной задачи в виде барометрического распределения, хоть как-то совпадающее с экспериментальным, получается лишь в пределе

Этот вывод находится в серьезном неразрешимом противоречии со всеми наблюдениями, в которых распределение, напоминающее экспоненциальное, устанавливается за характерное время, равное 1–2 часам и далее практически не меняется с течением времени.

Следует отметить, что изначально авторами экспериментов [3] предполагалось, что разделение может иметь ликвационную природу. Однако в классическом понимании ликвация должна была бы приводить к образованию зернистой структуры сплава. В частности, понятно, что наиболее сильно она должна проявляться при контролируемом увеличении времени солидификации. В то же время кристаллизация в экспериментах [3, 4] производилась практически мгновенно путем закалки, в результате быстрого погружения образца в холодную воду, и всегда в опытах фиксировалось непрерывное (гладкое) распределение тяжелого компонента по высоте, похожее на барометрическое. Таким образом, в действительности имеет место крупномасштабный регулярный осредненный массоперенос обоих компонентов вдоль канала во время выдержки образцов в печи, а не образование микронеоднородностей ликвационного характера, и объяснение этого явления должно основываться на законах механики сплошных сред и неравновесной термодинамики.

Позднее эксперименты [3] были воспроизведены, и был выполнен рентгеноструктурный анализ образцов в поперечном сечении [5]. Оказалось, что измеренные в капилляре зависимости концентрации компонентов от радиальной координаты характеризуются большим разбросом данных, но демонстрируют явную тенденцию к уменьшению концентрации тяжелого компонента в направлении от оси канала к внешней границе на любой высоте среза. Процессы седиментации больших кластеров и небольших конгломератов частиц отличаются по количественным характеристикам, но ни тот, ни другой механизм, как показывают оценки, в бесконвективном приближении не могут привести к наблюдаемому в опыте специфическому распределению в поперечном сечении.

Если включить в рассмотрение конвективный механизм переноса, то с учетом обычного условия прилипания на боковой поверхности интенсивность движения в каналах диаметром порядка 1 мм и длиной 100–200 мм оказывается ничтожно малой, т.к. в печи естественным образом реализуется подогрев сверху, а не снизу. Изначально в [3, 4] предполагалось, что в рабочем пространстве печи имеет место однородное распределение температуры по вертикали. Отклонения температуры от некоторого реперного значения вдоль вертикальной координаты не выходили за рамки $\pm 5^{\circ}$ С. Однако ясно, что эти неоднородности представляют собой не случайно распределеные флуктуации температуры в объеме, а вполне регулярную стационарную зависимость температурного поля от вертикальной координаты. И устранить эту неоднородность в атмосферной печи представляется весьма проблематичным, так как в результате установления естественной стратификации в верхней части рабочего пространства всегда образуется конвективная "шапка" более горячего воздуха, что всегда соответствует условиям небольшого подогрева сверху.

Как известно, в однородной по составу жидкости подогрев сверху отвечает абсолютно устойчивому состоянию [6]. В неоднородной жидкости сгустки одной из фаз, как правило, могут существовать достаточно долго, так как характерное значение коэффициента диффузии для жидкостей очень мало, поэтому даже при подогреве сверху они все же могут оседать в более легкой несущей жидкости. Однако если жидкость хорошо перемешана, то неоднородности концентрации оказываются небольшими и скорость разделения при оседании небольших кластеров становится настолько низкой, что включение данного фактора в модель не позволяет объяснить столь сильную концентрационную вилку на торцах капилляра.

Впервые количественное объяснение аномально быстрого и достаточно сильного разделения бинарных расплавов в вертикальных капиллярах на основе закономерностей механики сплошных сред и неравновесной термодинамики было предложено в [7, 8]. В этих работах была построена физико-математическая модель и на ее основе выполнен численный расчет процессов, ответственных за крупномасштабный массоперенос компонентов смеси вдоль образца. В основе разработанной модели лежит еще одно важное экспериментальное наблюдение, согласно которому эффект разделения идет в кварцевых или алундовых капиллярах, но не наблюдается в точно таких же по размерам каналах, границы которых изготовлены из тугоплавких металлов. Это наблюдение однозначно свидетельствует о том, что определяющим фактором в рассматриваемых процессах должно быть взаимодействие расплава со стенками.

Для количественного описания эффекта разделения смеси жидких металлов на компоненты было сделано предположение о совместном действии адсорбционно-десорбционного и конвективного механизмов переноса. Как уже подчеркивалось выше, на вертикальных стенках рассматриваемого капилляра, вследствие особенностей процессов теплообмена в печи, устанавливается градиент температуры, направленный вертикально вверх. В рамках неравновесной термодинамики этот градиент температуры играет роль термодинамической силы. Считается, что в силу специфики используемого в экспериментах материала капилляра (алунда или кварцевого стекла), на вертикальных гранях имеет место условие полного несмачивания. На образованной таким образом вертикальной нагреваемой сверху поверхности возникает температурная неоднородность поверхностной энергии, которая приводит к термокапиллярному эффекту. Дополнительно в модели потребовалось учесть эффекты адсорбции и десорбции, за счет которых поверхностно-активный компонент частично выталкивается на поверхность. Термокапиллярная сила порождает регулярное опускное движение вдоль поверхности, и тем самым приводит к конвективному переносу поверхностно-активного компонента в том же направлении. Этот компонент накапливается в нижней части капилляра и вследствие эффекта десорбции проникает обратно в объем, после чего в незначительном количестве переносится обратно вверх слабым возвратным подъемным течением вдоль оси капилляра. Скорость подъемного течения в объеме значительно ниже, чем у опускного движения вдоль поверхности, в результате чего тяжелый компонент постепенно аккумулируется вблизи нижнего торца.

Очевидно, что центральным пунктом в описанной выше модели является использование краевого условия полного несмачивания на границах капилляра. Это положение требует физического обоснования. Алунд и кварцевое стекло весьма специфически контактируют с жидкими металлами за счет большой разницы в энергии межчастичного взаимодействия. Известно [9], что условием смачиваемости поверхности является превосходство ван-дер-ваальсового взаимодействия твердой границы с жидкостью над силами межчастичного взаимодействия внутри са-



Фиг. 1. Геометрия задачи

мой жидкости. В результате на низкоэнергетических поверхностях, которыми являются алунд и кварцевое стекло, должно наблюдаться неполное смачивание в зависимости от выбранной жидкости. Если жидкостью является расплав металла, то эффект несмачиваемости, очевидно, становится еще более сильным. Это предположение косвенно подтверждается экспериментами с образцами при разной температуре выдержки в печи, в ходе которых было показано, что с ростом абсолютной температуры эффект разделения становится слабее.

В действительности в алундовых и кварцевых капиллярах на границе раздела имеет место более сложная картина, чем полное несмачивание. Вероятнее всего границы капилляров указанных материалов характеризуются определенной шероховатостью. Мельчайшие пузырьки газа оказываются запертыми в порах нанометровых размеров, на которых имеет место свободная поверхность. Эти поры непрерывным образом в случайном порядке покрывают всю поверхность. На таких порах возникает термокапиллярная сила, которая среднестатистически движет поверхностно-активный компонент. Теоретическое описание подобного движения возможно [10, 11], но требует специальных граничных условий, в которые должны входить характеристики смачиваемости алунда, количественные данные о геометрии пор и их распределении на поверхности. На сегодняшний день подобные данные для алунда или кварца не известны. По этой причине использовать более точные и физически обоснованные краевые условия на поверхности расплав твердая граница не имеет смысла, так как подгоночных параметров в этом случае будет только больше. Таким образом, модель полной несмачиваемости на поверхности раздела расплав – твердая граница вполне приемлема для описания механики осредненного движения поверхностного слоя. Как будет видно из результатов расчета, полученная картина явления неплохо согласуется со всеми экспериментальными данными, имеющимися на сегодняшний день.

В частности, эксперименты [12] с наклонным капилляром выявили неожиданный эффект, согласно которому наибольшее разделение наблюдается не в строго вертикальном, а наклонном капилляре. Как будет видно ниже из результатов прямого численного моделирования, физическая модель, разработанная в [7, 8], при применении ее к наклонному капилляру подтверждает этот факт.

3. ГЕОМЕТРИЯ ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА

Рассмотрим плоский наклонный слой жидкости конечной длины *L*. Слой наклонен к вертикали под углом α . Ось *у* направим вдоль слоя, а ось *х* пусть направлена перпендикулярно ему (фиг. 1). В этой системе координат единичный вектор γ , ориентированный вертикально вверх, имеет координаты $\gamma(-\sin\alpha, \cos\alpha, 0)$. Слой нагревается сверху равномерно так, что распределение

7

температуры линейно и соответствует постоянному вертикальному градиенту температуры, а именно $\nabla T = A\gamma (A - величина градиента температуры). Для простоты будем считать, что на боковых длинных гранях справедливо условие полного несмачивания. В этом случае границы рассматриваются как свободные, и вдоль них действуют термокапиллярная и концентрационно-капиллярная силы.$

Для математического моделирования конвективного течения бинарной смеси воспользуемся уравнениями для несжимаемой жидкости, представляющими собой систему гидродинамических уравнений в приближении Буссинеска [6]

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (v\nabla)v = -\frac{1}{\rho}\nabla p + v\Delta v + g\left(\beta_t T - \beta_c C\right)\gamma$$
(2.1)

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (v\nabla)T = \chi\Delta T, \quad \text{div}v = 0,$$
(2.2)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (v\nabla)C = D\Delta C \tag{2.3}$$

где v, p, T, C – поля скорости, давления, температуры и концентрации тяжелого компонента смеси в размерном виде; β_t , β_c – коэффициенты температурного и концентрационного увеличения плотности; χ , v, D – коэффициенты температуропроводности, кинематической вязкости и диффузии соответственно; g – величина ускорения свободного падения, γ – единичный вектор, направленный вертикально вверх.

На границе раздела между расплавом металла и алундовой поверхностью поведение поля концентрации поверхностно-активного компонента описывается отдельным уравнением, в котором учитываются эффекты адсорбции и десорбции [13]:

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} + \nabla^{s} \left(v\Gamma \right) = D_{s} \Delta^{s} \Gamma + k_{A} C - k_{D} \Gamma$$
(2.4)

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

Торцы канала считаются твердыми, и на них для простоты ставится условие прилипания, а также условие отсутствия потока вещества через границу. Длинные стороны наклонного слоя представляют собой в определенном смысле свободную поверхность, и на них ставится условие непротекания. Граничное условие для концентрации на несмачиваемых поверхностях выводится из закона сохранения массы с учетом всех возможных потоков вещества. Принимая во внимание явления адсорбции и десорбции, запишем связь между объемной и поверхностной концентрациями на несмачиваемых границах в следующем виде [14]:

$$x = 0, \quad d: -D\frac{\partial C}{\partial x} = \mathbf{m}k_{A}C \pm k_{D}\Gamma$$
 (2.5)

Поверхностное натяжение зависит от температуры и концентрации по линейному закону: $\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 T - \sigma_2 C$; где σ_1 и $\sigma_2 -$ коэффициенты зависимости поверхностного натяжения от температуры и концентрации соответственно. Поэтому граничные условия для касательных напряжений на вертикальных свободных границах записываются в следующей форме:

$$x = 0, \quad d: \eta \frac{\partial v_y}{\partial x} = \pm \sigma_1 \frac{\partial T}{\partial y} \pm \sigma_2 \frac{\partial \Gamma}{\partial y}$$
 (2.6)

где η – динамическая вязкость.

Граничные условия для температуры, учитывающие наклон капилляра, задаются линейными распределениями вида

$$x = 0: T = \frac{\Theta}{L} (y \cos \alpha + d \sin \alpha), \quad x = d: T = \frac{\Theta}{L} y \cos \alpha$$
(2.7)

$$y = 0: T = \frac{\Theta}{L}(d-x)\sin\alpha, \quad y = L: T = \frac{\Theta}{L}((d-x)\sin\alpha + L\cos\alpha)$$
(2.8)

В безразмерной форме уравнения (2.1)-(2.4) принимают вид

ИЗВЕСТИЯ РАН. МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА № 1 2019

ДЕМИН и др.

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} (v\nabla) v = -\nabla p + \Delta v + (\operatorname{Ra} T - \operatorname{Ra}_c C) \gamma, \quad \operatorname{div} v = 0$$
(2.9)

$$\Pr\frac{\partial T}{\partial t} + (v\nabla)T = \Delta T, \quad \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\Pr}(v\nabla)C = \frac{1}{Sc}\Delta C$$
(2.10)

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} \nabla^{s} \left(v \Gamma \right) = \frac{1}{\operatorname{Sc}_{s}} \Delta^{s} \Gamma + k_{+} C - k_{-} \Gamma$$
(2.11)

$$Ra = \frac{g\beta_{t}\Theta d^{3}}{v\chi}, \quad Ra_{c} = \frac{g\beta_{c}C_{o}d^{3}}{v\chi}, \quad Pr = \frac{v}{\chi}, \quad Sc = \frac{v}{D},$$

$$Sc_{s} = \frac{v}{D_{s}}, \quad k_{+} = \frac{k_{a}d}{v}, \quad k_{-} = \frac{k_{b}d^{2}}{v}$$
(2.12)

Здесь Ra, Pr, Sc – числа Рэлея, Прандтля и Шмидта; Sc_s – поверхностное число Шмидта, Θ – перепад температуры вдоль вертикали на расстоянии *L*. Параметры 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: $d, C_0, dC_0, d^2/v, \chi/d, \Theta, \rho v \chi/d^2$.

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

$$v_x = \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \quad v_y = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

При этом вводилось поле ф, совпадающее с точностью до знака с завихренностью

$$\phi = \Delta_1 \psi, \quad \Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2}$$

В результате уравнения (2.9)–(2.11) и граничное условие (2.5) окончательно преобразуются к виду

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - - \operatorname{Ra} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \cos \alpha - \frac{\partial T}{\partial y} \sin \alpha \right) + \operatorname{Ra}_c \left(\frac{\partial C}{\partial x} \cos \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \sin \alpha \right)$$
(2.13)

$$\Pr\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$
(2.14)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{\Pr} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial y} \right) = \frac{1}{\operatorname{Sc}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right)$$
(2.15)

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} - \frac{1}{\Pr} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \Gamma \right) = \frac{1}{\operatorname{Sc}_s} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial y^2} + k_+ C - k_- \Gamma$$
(2.16)

$$x = 0, \quad 1: -\frac{1}{\operatorname{Sc}}\frac{\partial C}{\partial x} = \mathrm{m}k_{+}C \pm k_{-}\Gamma, \quad y = 0, \quad l: \partial C/\partial y = 0$$
(2.17)

При этом уравнение непрерывности удовлетворяется тождественно. После обезразмеривания граничное условие (2.6) представляется в форме

$$x = 0, \quad 1: \varphi = m \operatorname{Ma}_{\mathrm{T}} \frac{\partial T}{\partial y} m \operatorname{Ma}_{\mathrm{T}} \frac{\partial \Gamma}{\partial y}$$
 (2.18)

где $Ma_T = \sigma_1 \Theta d/\eta \chi$, $Ma_T = \sigma_2 C_0 d^2/\eta \chi$ – тепловое и концентрационное числа Марангони соответственно. Граничные условия для температуры (2.7), (2.8) в безразмерном виде записываются окончательно следующим образом:

$$x = 0: T = \frac{y \cos \alpha + \sin \alpha}{l}, \quad x = 1: T = \frac{y \cos \alpha}{l}$$
(2.19)

$$y = 0: T = \frac{1 - x}{l} \sin \alpha, \quad y = l: T = \frac{1 - x}{l} \sin \alpha + \cos \alpha$$
 (2.20)

где l – безразмерная длина канала. В ходе расчетов начальными условиями служили невозмущенные поля функции тока ($\psi = 0$), завихренности ($\phi = 0$), и объемной концентрации (C = 0.05). Как показывают расчеты, поверхностная концентрация довольно быстро (в главном порядке точности) выходит на установившееся значение вне зависимости от начального условия. Далее имеется медленный дрейф за счет взаимодействия поверхности с объемом. Этот тренд напрямую коррелирует с мелленным накоплением разности концентраций в объеме межлу торцами канала и определяется уже диффузионно-конвективным временем. В результате выбор начального значения для поверхностной концентрации производился из следующих соображений: а именно, в опыте расплав перед заливкой в капилляры всегда тщательно перемешивался. Поэтому на поверхности в начальный момент времени в холе заливки всегла присутствует определенный процент примеси. Дальнейший выход на установившееся значение гидродинамическая система осуществляет сама. Этот самосогласованный процесс зависит от соотношения действующих механизмов: адсорбции, десорбции, диффузии, интенсивности конвективного движения, термокапиллярных и концентрационно-капиллярных сил. Поэтому в расчетах выбиралось малое, но ненулевое значение для поверхностной концентрации, конкретная величина которой оказывается не столь важной. Для приведенных ниже результатов расчета начальное значение поверхностной концентрации принималось равным $\Gamma = 4 \times 10^{-3}$. Возмущения в поле температуры внутри расчетной области в начальный момент времени не вносились (T=0), однако на поверхности задавалось ее линейное распределение так, чтобы градиент был всегда направлен строго вертикально вверх и соответствовал нагреву сверху.

3. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ

Система дифференциальных уравнений (2.13)-(2.16) совместно с краевыми условиями (2.17)-(2.20) решалась методом конечных разностей. Алгоритм был разработан в соответствии с явной схемой решения уравнений в частных производных [15] и основан на двухполевой метолике [16]. При аппроксимации производных по времени и производных по координатам использовались соответственно односторонние и центральные разности. Шаг по времени выбирался из соображений устойчивости численной процедуры. Значения вихря скорости на узких торцах слоя вычислялись по формуле Тома. При решении уравнения Пуассона для функции тока использовался метод последовательной верхней релаксации [15]. В ходе расчетов по времени применялась процедура установления. При проведении численного моделирования осуществлялась периодическая запись искомых полей концентрации, завихренности, функции тока и температуры на диск, что позволяло анализировать структуру полей в каждый момент времени. Для повышения точности и, как следствие, устойчивости счета в граничном условии (2.17) на поток вещества, а также в нелинейном слагаемом уравнения (2.16) для поверхностной концентрации производные полей функции тока и концентрации находились при помощи многоточечных аппроксимационных формул. В расчетах с фиксированными размерами слоя по координатам х и у использовалась рабочая сетка 21: 311. В общем случае длина канала варьировалась, но всегда бралась много больше толщины и менялась в пределах l = 30 - 100. В серии расчетов с переменной длиной слоя число узлов в продольном направлении увеличивалось пропорционально его длине.

Чтобы соответствовать реальным условиям эксперимента при выборе критериев подобия (2.12) использовались следующие значения материальных параметров: $\beta_t = 3 \times 10^{-4} \text{ l/K}$, $\nu = 3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{c}$, $\chi = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{c}$, $d = 10^{-3} \text{ m}$, $\eta = 2 \times 10^{-3} \Pi \text{a} \cdot \text{c}$, $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c}$. Для характерной разности температур принималось ограничение сверху $\Theta < 1 \text{ K}$. Это дает весьма малые значения управляющих параметров задачи: чисел Рэлея (Ra, Ra_c) и Марангони (Ma_T, Ma_Γ). Однако расчеты показывают, что этого вполне достаточно, чтобы привести к наблюдаемому в опытах эффекту разделения. Подавляющая часть вычислений проводилась для следующих значений управляющих параметров: Ra = 0.0015, Ra_c = 0.005, $k_+ = 10^{-5}$, $k_- = 8 \times 10^{-3}$, Sc = 300, Sc_s = 180, Ma_T = 1, Ma_Γ = 0.8, Pr = 0.05.



Фиг. 2. Поля концентрации (а), функции тока (б) и температуры (в): $\alpha = 0^\circ$, δ – толщина застойной зоны

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении численных расчетов в предельном случае вертикального слоя ($\alpha = 0^{\circ}$) были получены результаты, качественно и количественно согласующиеся с экспериментами [3, 4] и данными численного моделирования [7, 8]. В первую очередь тестовое сравнение проводилось с результатами работы [7], так как именно в ней рассматривался плоский слой. На фиг. 2 представлены поля концентрации, функции тока и температуры для частного случая вертикального слоя при l = 30. Расчеты продолжались до момента времени t = 6000 безразмерных временных единиц, что примерно соответствовало 2.5 ч. Отметим, что изолинии построены по количеству узлов в поперечном и продольном направлениях, что позволяет лучше визуализировать поля, так как реальные пропорции отвечают слишком узким каналам.

Видно, что наличие градиента температуры, направленного вдоль вертикальных стенок, приводит к тому, что вследствие термокапиллярного эффекта, учитываемого граничным условием (2.18), на несмачиваемых поверхностях действительно генерируется интенсивное опускное движение. В свою очередь в объеме капилляра устанавливается слабое возвратное течение. Термодинамическая сила на поверхности перемещает тяжелый поверхностно-активный компонент смеси в нижнюю часть капилляра. Это приводит к тому, что в нижней части слоя на границах формируется избыток тяжелого компонента, в результате чего "включается" концентрационнокапиллярный механизм, который начинает подтормаживать течение на поверхности. Поскольку градиент температуры вдоль свободной поверхности не меняется с течением времени, термокапиллярный эффект начинает работать сразу при помещении образца в печь. В то же время концентрационно-капиллярный эффект изначально отсутствует, но его влияние усиливается с ростом градиента концентрации по мере установления течения. Далее вследствие заложенного в модель эффекта десорбции тяжелый компонент в нижней части капилляра из-за избыточности концентрации частично возвращается обратно в объем. После этого он подхватывается подъемным течением в центре капилляра и избирательно переносится в его верхнюю часть, где за счет эффекта адсорбции снова выталкивается на поверхность. Селективность переноса в объеме заключается в том, что течение в первую очередь подхватывает элементы жидкости с меньшей концентрацией, так как на них действует наибольшая подъемная сила. Именно из элементов жидкости, наименее обогащенных тяжелым компонентом, формируется струйное течение вверх. В



Фиг. 3. Поля концентрации (а), функции тока (б) и температуры (в): $\alpha = 40^{\circ}$

то же время из элементов жидкости, насыщенных тяжелым компонентом, вблизи нижнего торца постепенно формируется застойная, устойчиво стратифицированная зона толщиной δ , которую можно увидеть на фиг. 2,а,б. В частности, из фиг. 2,а видно, что в ходе установления вдоль продольной координаты действительно формируется гладкое распределение компонентов смеси. Видно, что за это время на торцах капилляра успевает накопиться значительная разность концентраций тяжелого компонента, величина которой в относительных единицах составляет примерно 18%.

Поля концентрации, функции тока и температуры для двух разных углов наклона слоя приведены на фиг. 3 и фиг. 4 для той же длины l = 30. Так как термокапиллярная сила является превалирующей при генерации течения, сила тяжести практически не нарушает "лево-правую" симметрию поля объемной концентрации в поперечном сечении слоя, несмотря на то, что он наклонен. Этот результат подтверждается опытом. В экспериментах [12] с наклонным капилляром нигде не упоминается, что регистрировалась какая-то регулярная заметно выраженная аксиальная асимметрия у исследуемых образцов. Если бы причиной продольного разделения бинарных расплавов металлов было гравитационное оседание, как это предполагалось в [12], то этот эффект обязательно бы проявился. Тяжелый компонент всегда бы накапливался в нижней полуповерхности наклонного цилиндрического капилляра, что, несомненно, регистрировалось бы в опыте.

С ростом угла наклона движение вдоль длинных границ слоя, вызываемое термокапиллярной силой, замедляется за счет уменьшения разности температур между торцами слоя (фиг. 5), т.к. перепад температур на высоте *H* становится все меньше. Почти горизонтальные изотермы, представленные на фиг. 3, 4, согласуются с тем, что возвратное объемное течение тоже ослабевает (фиг. 56). В результате при значительном увеличении угла наклона эффект разделения смеси на компоненты становится слабее (фиг. 6) и в пределе $\alpha = 90^{\circ}$, как и наблюдается в эксперименте, пропадает.



Фиг. 4. Поля концентрации (а), функции тока (б) и температуры (в): $\alpha = 80^{\circ}$



Фиг. 5. Распределение компоненты скорости v_y вдоль нижней длинной границы слоя (а) и распределение v_y в поперечном сечении слоя (б) на расстоянии 1/6 длины слоя от нижнего торца: $\alpha = 0^\circ$, 40° , 70° (1-3)

Следует проанализировать еще одну любопытную особенность эксперимента [12]. Вне зависимости от угла наклона образца время выдержки в печи всегда было одинаковым. В результате при $\alpha = 0^{\circ}$ расчетного времени t = 6000 было достаточно для выхода системы на установившийся режим. Однако уже при $\alpha = 40^{\circ}$ за это время система не успевает выйти на стационарное распределение, что отражается на продольных профилях концентрации (фиг. 7,а). Только если продолжить расчеты дальше и сильно увеличить время выдержки, то немонотонность у зависимости концентрации от продольной координаты постепенно исчезает, и распределение на больших временах приближается к экспоненциальному. Иными словами, время выхода полей температуры и скорости на стационар значительно меньше, чем время установления поля концентрации в виде монотонно убывающего с высотой экспоненциального распределения.

На фрагменте фиг. 76 изображены распределения поверхностной концентрации для разных углов наклона. Видно, что зависимости $\Gamma(y)$ качественно повторяют продольные распределения



Фиг. 6. Максимальные и минимальные значения поля объемной концентрации $\alpha = 0^{\circ}, 70^{\circ}, 80^{\circ}$ (1–3)



Фиг. 7. Продольные (а) и поперечные (в) профили концентрации; на фрагменте (б) представлено распределение поверхностной концентрации; $\alpha = 0^{\circ}$, 70° , 80° (*1*–*3*), 40° (*4*)

объемной концентрации. С ростом координаты *у* поверхностная концентрация уменьшается. Если принять во внимание, что по оси *у* используется логарифмическая шкала, то можно увидеть, что зависимость $\Gamma(y)$ напоминает барометрическое распределение для объемной концентрации (фиг. 7а).

Увеличение угла наклона существенно усложняет процесс разделения на компоненты, поскольку в капилляре все же появляется слабовыраженное нарушение симметрии распределения в поперечном сечении, которое не исчезает с течением времени. Для количественного описания эффекта нарушения симметрии был введен параметр q

$$q = |\langle C_1 \rangle - \langle C_2 \rangle| / \langle C_1 \rangle$$

где $\langle C_1 \rangle$ и $\langle C_2 \rangle$ — мгновенные средние значения концентрации на двух боковых поверхностях в момент выхода из расчетной процедуры. Значения параметра *q* в зависимости от угла наклона представлены на фиг. 8а. В предельных случаях $\alpha = 0^\circ$ и $\alpha = 90^\circ$ все поперечные распределения симметричны, поэтому *q* = 0. Для углов наклона α , отличных от 0° и 90°, в значениях концентрации на левой и правой границах начинает наблюдаться нарушение симметрии, в результате чего параметр порядка становится не равным нулю (*q* > 0). Малые значения параметра подтверждают,

ИЗВЕСТИЯ РАН. МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА № 1 2019



Фиг. 8. Зависимости параметра порядка (а) и перепада концентрации на торцах (б) от угла наклона: *1* – капилляр с постоянной длиной, *2* – капилляр с переменной длиной, *3* – пересчитанные результаты эксперимента [12]

что отклонения от симметричного распределения в наклонном слое являются крайне незначительными и визуально по изолиниям полей не фиксируются.

Расчеты показывают, что максимальное значение поперечного перепада концентраций достигается при угле наклона, приблизительно равном $\alpha = 50^{\circ}$. Как видно из определения безразмерных параметров, уменьшение перепада температуры Θ должно приводить к уменьшению тепловых чисел Рэлея и Марангони Ra и Mar. В результате эффект разделения в продольном сечении должен ослабевать. Значение угла наклона α косвенно определяет величину перепада температуры вдоль несмачиваемых поверхностей слоя, и поэтому его изменение должно быть равносильно изменению тепловых чисел Рэлея и Марангони. Таким образом, можно ожидать, что при фиксированном времени выдержки случай $\alpha = 0^{\circ}$ должен соответствовать максимальному значению ΔC , а увеличение угла наклона должно приводить к монотонному уменьшению разности концентраций на торцах. В предельном случае $\alpha = 90^{\circ}$ температура вдоль несмачиваемых поверхностей будет постоянной и эффекта продольного разделения смеси на компоненты не будет. Иными словами, на первый взгляд кажется, что зависимость $\Delta C(\alpha)$ должна иметь монотонно убывающий характер. Олнако, как показывают расчеты, при увеличении угла наклона сначала наблюдается небольшое усиление эффекта разделения (фиг. 86), кривая I). При угле $\alpha \approx 40^{\circ}$ разность концентраций ΔC достигает максимума и только затем довольно быстро убывает до нуля. Причиной подобного поведения является специфическая конкуренция архимедовой и термокапиллярной сил, адсорбции, десорбции и диффузии. При больших углах наклона ($\alpha \rightarrow 90^{\circ}$) интенсивность движения становится настолько малой, что диффузия размазывает все неоднородности концентрации. В другом предельном случае $\alpha = 0^{\circ}$ или малых углах наклона течение максимально усиливается, что приводит теперь уже к конвективному размыванию неоднородности концентрационного поля. Одновременное действие и конкуренция перечисленных механизмов переноса приводят к тому, что наиболее оптимальным с точки зрения аккумуляции поверхностно-активного компонента вблизи нижнего торца полости является слой, наклоненный под углом $\alpha \approx 40^{\circ}$ к вертикали. На фиг. 7,6 изображены профили концентрации в поперечном разрезе в точке с координатой y = 4. Видно, что при $\alpha \approx 40^{\circ}$ (линия 4) наибольшее значение имеет не только концентрация тяжелого компонента в каждой точке x, но и степень неоднородности в поперечном сечении тоже наиболее ярко выражена для этого угла. Данный эффект был впервые обнаружен экспериментально в [12].

Однако экспериментальное исследование влияния угла наклона на перепад концентрации, проведенное в этой работе, было осложнено существенной особенностью. По мере увеличения угла наклона длина капилляра в опытах увеличивалась так, чтобы торцы оставались на одной высоте: $H = L \cos \alpha = \text{const.}$ Не будем комментировать причины данной постановки эксперимента. Отметим лишь, что техническая сложность, связанная с необходимостью использования капил-

ляров разной длины, обусловила в результате небольшое число экспериментальных точек (фиг. 8,6). Однако их надежность и наличие максимума в промежуточной области углов наклона не вызывают сомнения. Для выяснения того, какую роль при разделении смеси на компоненты играет эффект одновременного увеличения угла наклона слоя и длины капилляра, было проведено дополнительное численное моделирование. В ходе расчетов по мере роста угла наклона длина капилляра увеличивалась так, чтобы торцы оставались всегда на одной высоте. Результаты расчета приведены на фиг. 8,6, кривая 2. Видно, что эффект разделения становится еще более выраженным. Максимум теперь соответствует углу наклона $\alpha \approx 30^{\circ}$. Для капилляра с постоянной длиной в точке максимума увеличение перепада концентрации составляет 4% по отношению к значению ΔC при $\alpha = 0^{\circ}$, в то время как для капилляра с переменной длиной разность концентраций на торцах увеличивается до 8%, что представляет собой результат, более сопоставимый с экспериментом. Таким образом, учет изменения длины капилляра при варьировании угла наклона, т.е. более приближенное к условиям эксперимента моделирование, дает более адекватный прирост к перепаду концентрации на торцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты прямого численного моделирования процессов тепло- и массопереноса в расплавах легкоплавких металлов, заполняющих тонкие капилляры, показывают, что явления межфазной гидродинамики играют важнейшую роль при продольном перераспределении компонентов жидких металлических смесей в каналах с плохо смачиваемыми границами. Совокупный учет эффекта несмачивания, конвекции, а также действие термокапиллярных и концентрационнокапиллярных сил позволяют качественно и количественно объяснить данные, полученные в экспериментах с расплавами металлов в тонких капиллярах, изготовленных из алунда или кварцевого стекла. В основе разработанной физико-математической модели лежит предположение, согласно которому в зависимости от угла наклона получающаяся разность концентраций компонентов на торцах капилляра возникает из-за температурной неоднородности поверхностной энергии расплава и эффектов адсорбции-десорбции на свободных границах. Показано, что в наклонном капилляре наблюдается слабое нарушение симметрии полей скорости и концентрации в поперечном сечении, однако оно пренебрежимо мало по сравнению с продольной неоднородностью в распределении компонентов. Изучены причины немонотонного изменения концентрации на торцах в зависимости от угла наклона. Установлено, что в капилляре, длина которого увеличивается с наклоном, данный эффект проявляется сильнее, чем в капилляре с постоянной длиной, что подтверждается экспериментальными данными.

Авторы выражают глубокую признательность руководству и сотрудникам Научно-образовательного центра Пермского государственного национального исследовательского университета "Параллельные и распределенные вычисления" за предоставленную возможность проведения расчетов на суперкомпьютере "ПГНИУ–Кеплер". Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-01-00662*a*) "Особенности описания термокапиллярной конвекции в бинарных системах жидкостей с поверхностно-активной компонентой".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Демин В.А. Конвективные сепараторы // Прикладная физика. 2013. № 4. С. 60-67.
- 2. Глухов А.Ф., Демин В.А., Третьяков А.В. О влиянии термодиффузии на перераспределение примеси при остывании столба бинарной жидкости // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 11. С. 118–127. doi 10.17223/19988621/48/6
- 3. *Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П.* О ликвации в жидких эвтектических расплавах // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 191–193.
- 4. *Гаврилин И.В.* Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
- 5. Углев Н.П., Дубровина Е.И. Радиальное распределение компонентов при расслоении металлических расплавов в капиллярах // Вестн. ПНИПУ. Сер. Хим. технология и биотехнология. № 1. 2015. С. 50–59.
- 6. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
- Demin V.A., Mizev A.I., Petukhov M.I. On thermocapillary mechanism of spatial separation of metal melts // Microgravity Science and Techn. 2018. 30(1–2). P. 69–76. doi 10.1007/s12217-017-9576-3

ИЗВЕСТИЯ РАН. МЕХАНИКА ЖИДКОСТИ И ГАЗА № 1 2019

ДЕМИН и др.

- 8. Демин В.А., Мизев А.И., Петухов М.И., Шмыров А.В. О необычном поведении расплава Al–Si в тонких капиллярах // Вестн. Пермского ун-та. Физика. 2018. № 1 (39). С. 26–35. doi 10.17072/1994-3598-2018-1-26-35
- 9. Де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика // Усп. физ. наук. Т. 151. 1987. Вып. 4. С. 619-681.
- Mongruel A., Chastel Th., Asmolov E.S., Vinogradova O.I. Effective hydrodynamic boundary conditions for microtextured surfaces // Phys. Rev. E. – Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics. American Phys. Society. 2013. V. 87. 011002(R). doi 10.1103/PhysRevE.87.011002
- Vinogradova O.I., Yakubov G.E. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions // Phys. Rev. E. Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics. American Phys. Society. 2006. V. 73. 045302(R). doi 10.1103/PhysRevE.73.045302
- 12. *Углев Н.П.* Механизм частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах // Межвуз. сб. науч. тр. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. С. 343–352.
- 13. Братухин Ю.К., Макаров С.О. Гидродинамическая устойчивость межфазных поверхностей. Пермь: Изд-во Пермск. ун-та, 2005. 240 с.
- 14. Slavtchev S., Hennenberg M., Legros J.-C., Lebon G. Stationary solutal Marangoni instability in a two-layer system // J. Colloid and Interface Science. 1998. V. 203. № 2. P. 354–368. doi 10.1006/jcis.1998.5525
- 15. Тарунин Е.Л. Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции: Уч. пособ. Иркутск: издво Иркут. ун-та, 1990. 228 с.
- 16. Тарунин Е.Л. Двухполевой метод решения задач гидродинамики: Уч. пособ. по спецкурсу. Пермь: Издво Пермск. ун-та, 1985. 87 с.