

# 非线性物理：形态发生

## 扩散限制系统生长：宏观模型



# 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

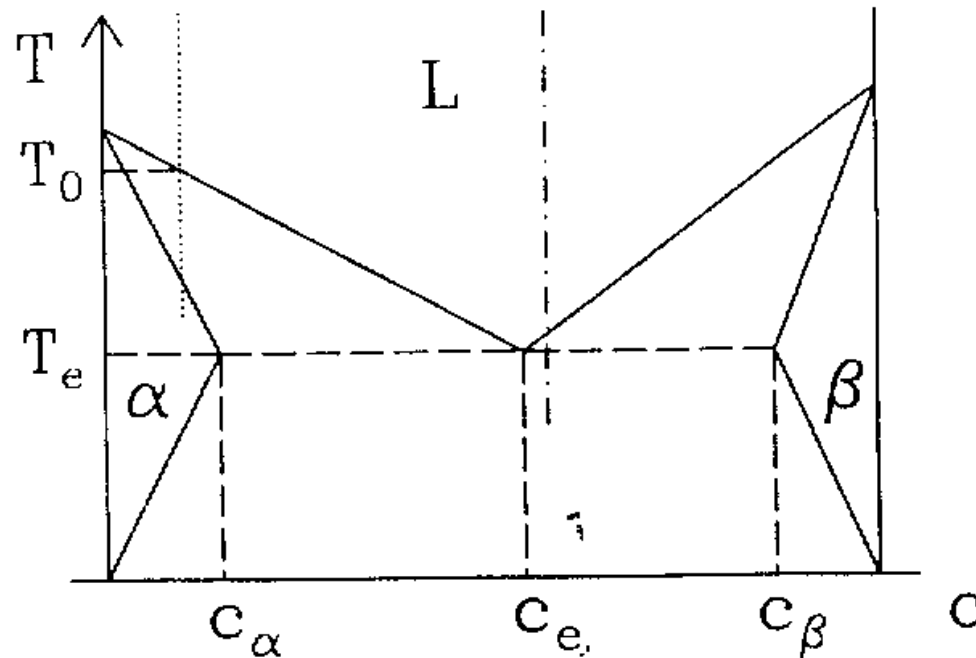
## 实验现象：自由与定向生长

1. 晶体生长是一个普遍的现象，而且观测很容易，例如过饱和结晶之类。
2. 最简单的晶体生长(枝晶)应该是纯物质的固相与其周围过冷液相共存。热力学上，一旦一个晶体超过一定体积，其生长过程是自发的。**问题一：临界体积 $V_c$ 。**
3. 在固体生长过程中会释放出潜热，加热固体，从而抑制生长进行。潜热必须通过液相扩散出去才能允许固相继续生长。表征这一现象的是由液相指向固相的温度梯度。
4. 更复杂一点的体系是系统含有第二组元，作为杂质存在。这时固相生长可以在等温条件下进行。通过仔细调节实验可以使得体系液态过冷到固相线以下某个值。当然一旦存在一个固相核心，生长立即进行。



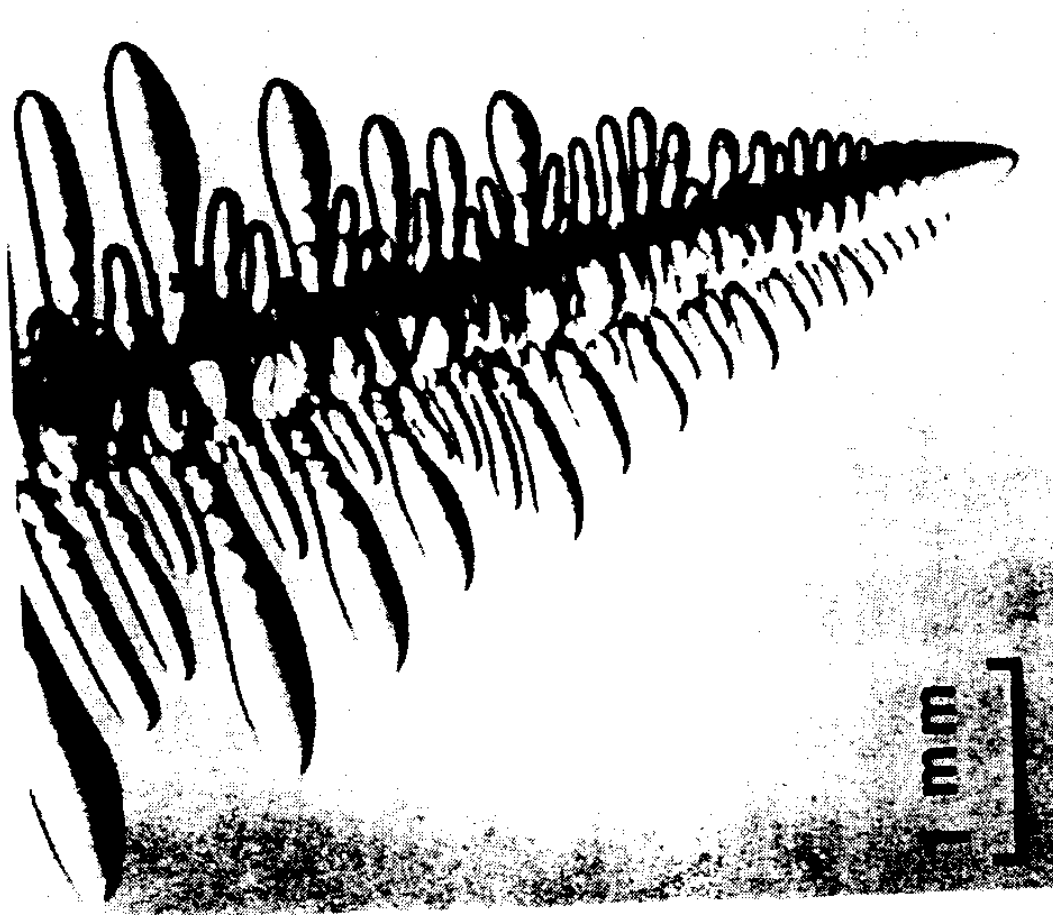
## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

1. 我们多了一个过程：除热扩散之外，存在着组分扩散。后者一般比前者慢很多，所以潜热导致的效应可以忽略。所以这个生长过程中体系温度可以认为是不变的，即所谓等温生长条件。<sup>^</sup><sub>-</sub><sup>^</sup>
2. 这样的生长过程出现了所谓的组分过冷constitutional supercooling。分析这个过程可以知道，因为固相溶质排除，生长的控制过程变成了固相界面前面的浓度梯度。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

1. 自由生长最有名的实验就是自由枝晶生长了，见下图。注意到自由生长时系统过冷是外设置量，而生长速率或者形成的形态特征尺度等等是因变量。

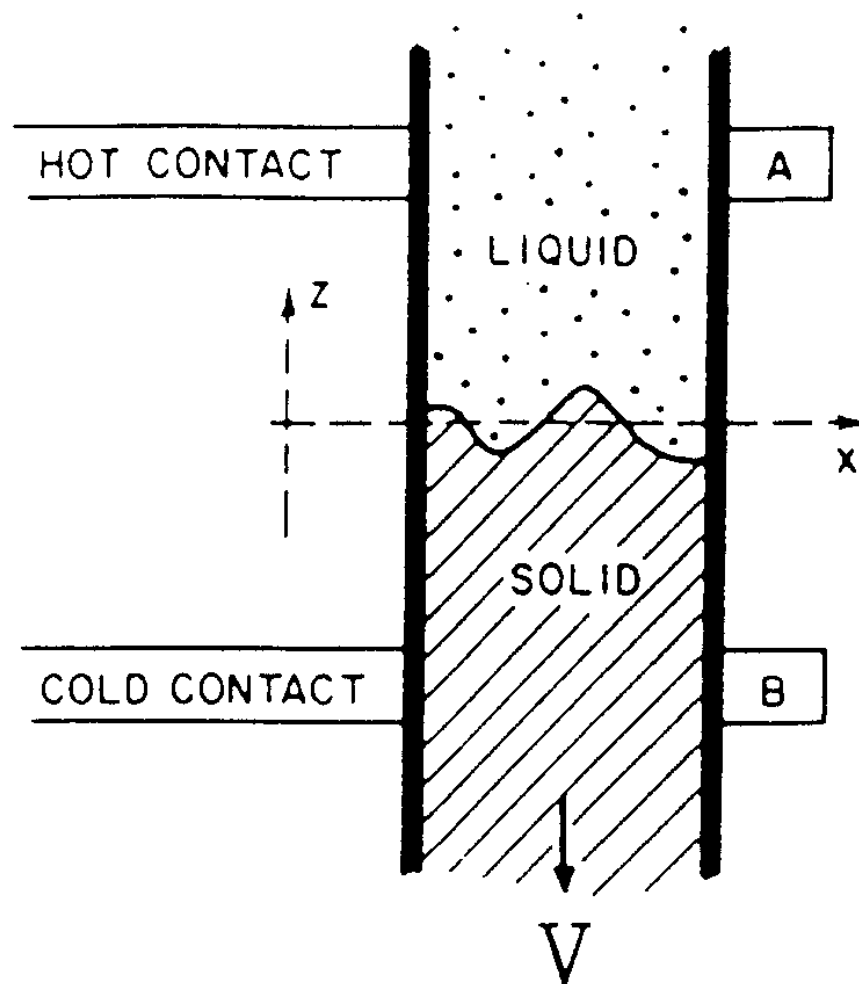


自由生长模式中的丁二氰枝晶

两种自由生长系统：(1) 纯物质；(2) 多元物质。两者都可以实现枝晶生长。

## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

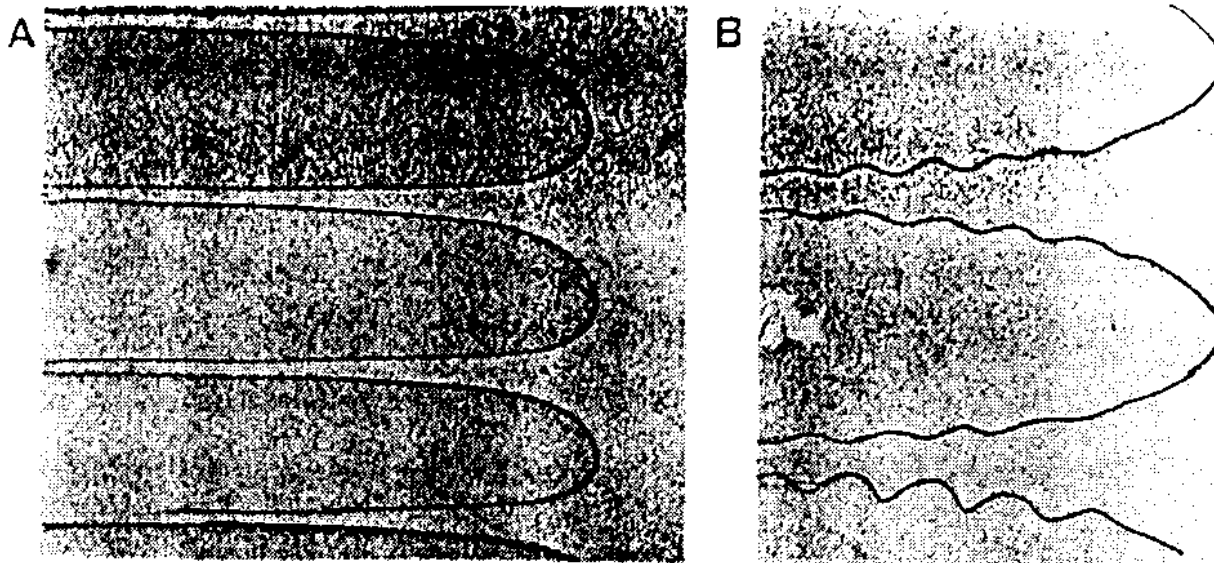
1. 另外一种生长模式是所谓的定向生长，其中生长速率和生长界面前沿的温度分布是外设量，而界面过冷和形态特征尺度是因变量。如下图所示为基本实验装置。
2. 这种生长模式由于生长速率和温度梯度可以外部控制，给实验研究形态发生问题带来了很大的方便。



正温度梯度为什么有形态发生？

## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

1. 两种生长模式给出了一个形态发生系统的三个主要物理量是：温度分布，生长速率和特征尺度。
2. 进行这种实验需要使用透明物质，丁二氰(succinonitrile,  $\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ )即属于这种物质，被广泛使用。
3. 利用定向生长方式得到的几种定向生长形态。





## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

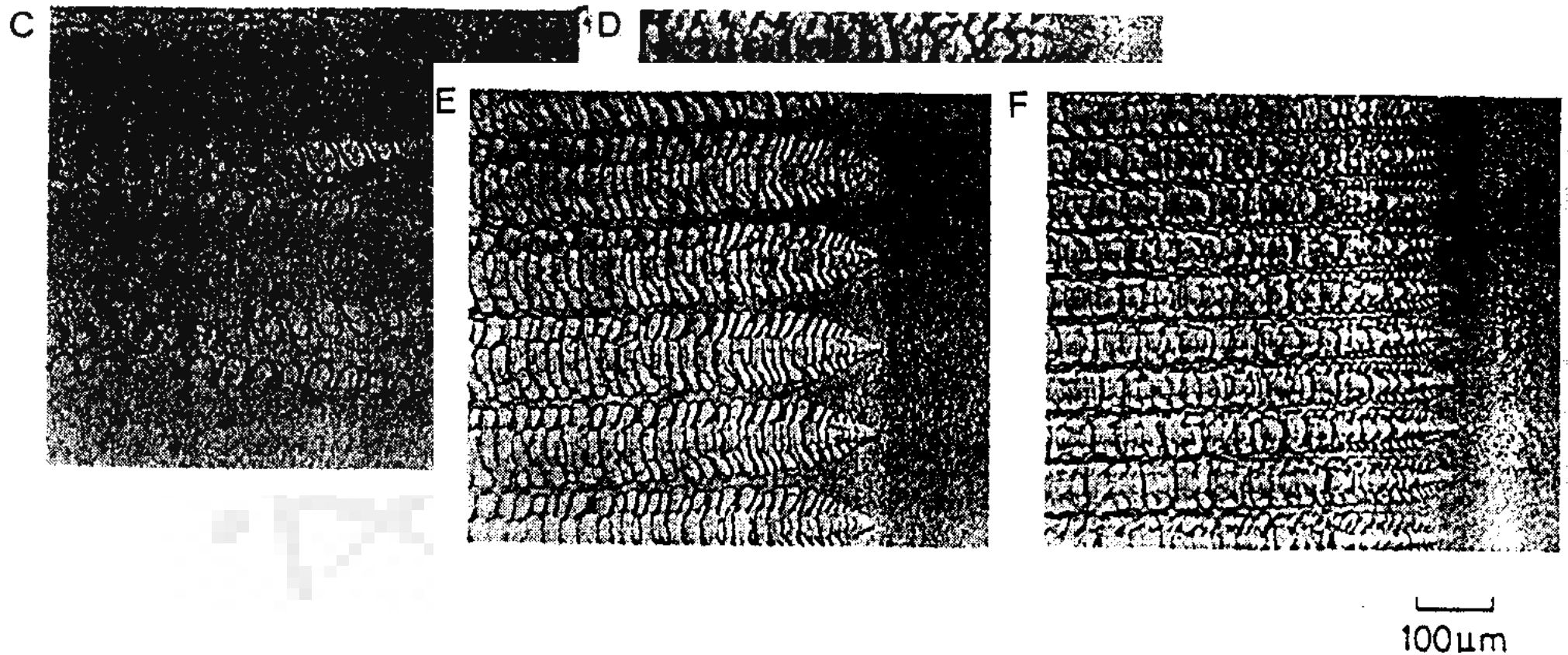
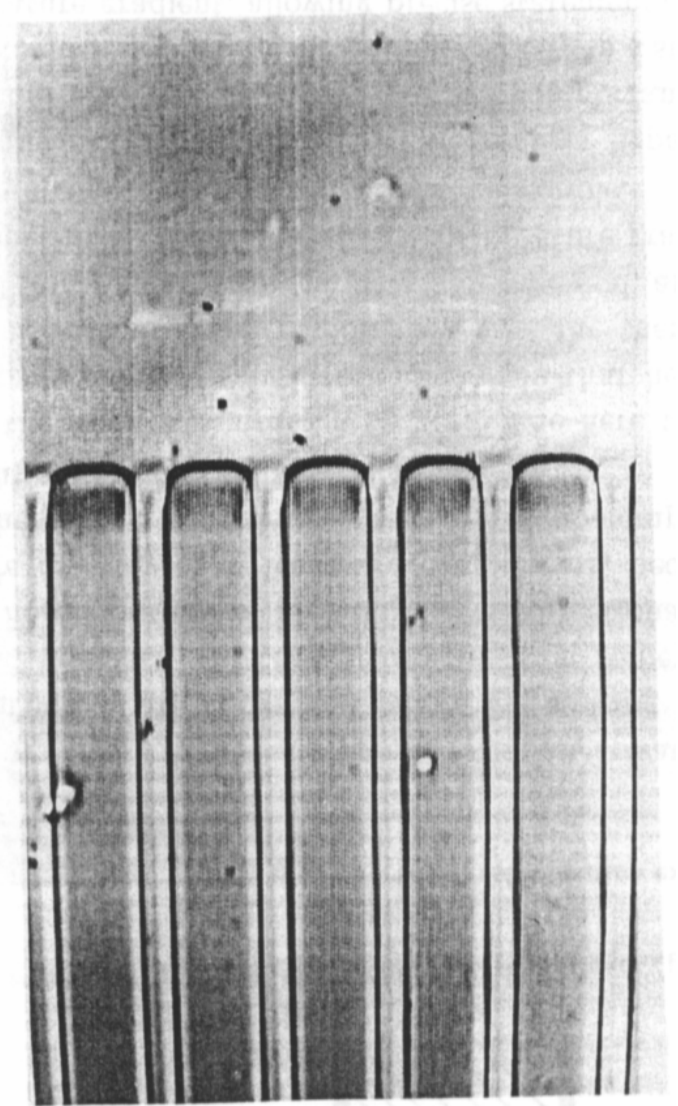


Fig. 2.5. Interface morphologies in directional solidification of succinonitrile-acetone compounds [109]. Experimental parameters: A)  $V = 1.6 \mu\text{m/s}$ ,  $G = 97.0 \text{ K/cm}$ , B)  $V = 2.5 \mu\text{m/s}$ ,  $G = 72.3 \text{ K/cm}$ , C)  $V = 8.3 \mu\text{m/s}$ ,  $G = 79.6 \text{ K/cm}$ , D)  $V = 16 \mu\text{m/s}$ ,  $G = 105.7 \text{ K/cm}$ , E)  $V = 33 \mu\text{m/s}$ ,  $G = 100.8 \text{ K/cm}$ , F)  $V = 83 \mu\text{m/s}$ ,  $G = 79.0 \text{ K/cm}$  (figure courtesy of W. Kurz).

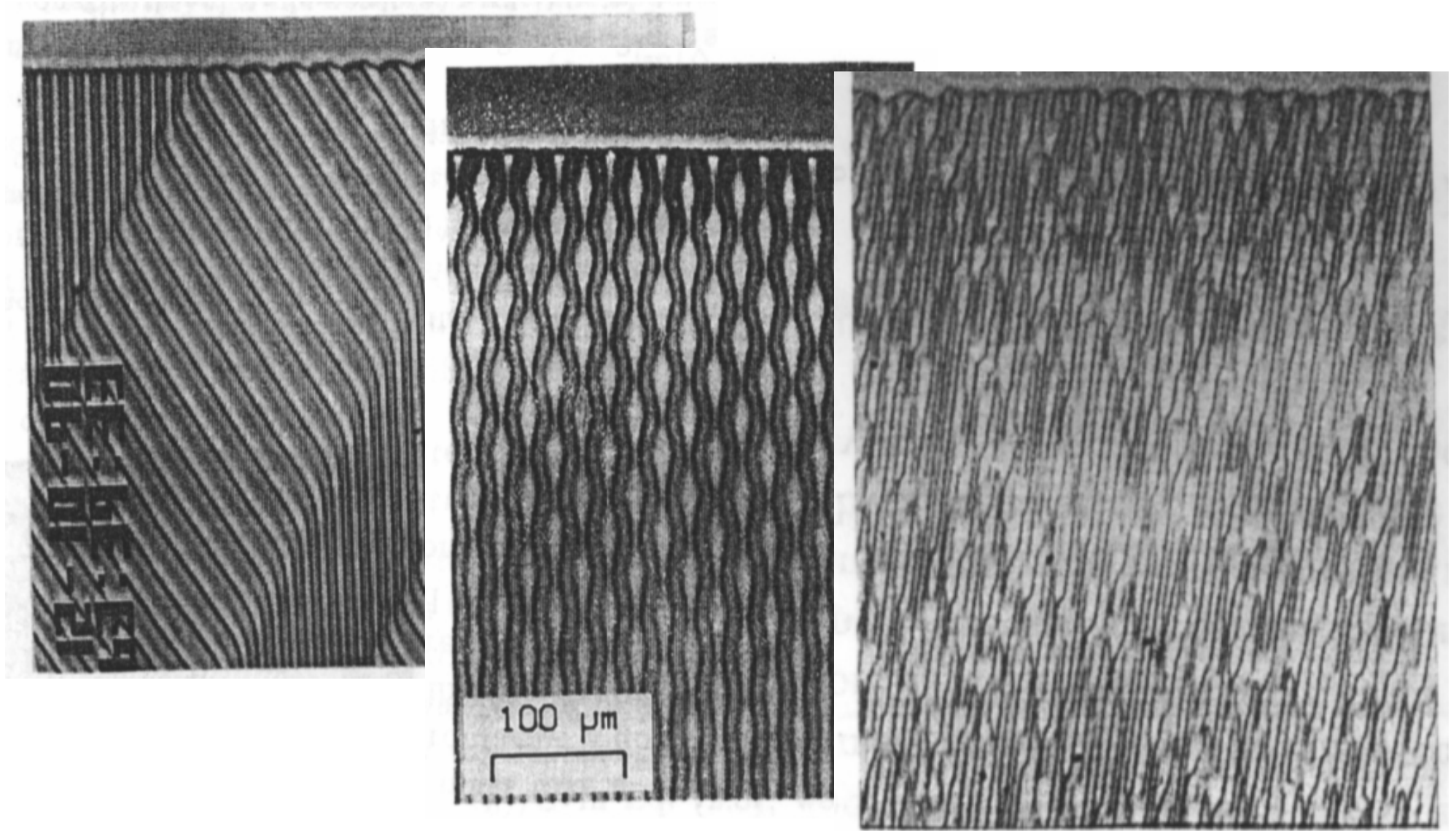
## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

1. 除了枝晶生长之外，经常观测到的另外一种自组织生长形态是共晶生长。这种结构源于系统组分位于共晶区间之内。我们显示几组定向共晶生长结构，如下图所示。
2. 这种共晶自组织结构由规则排列的两相交替排列而成。与此同时，也观测到系统存在其它的不稳定形态。如果生长速率被控制进行突然的跳跃，会出现与生长方向垂直的侧向拐折生长，周期振荡结构甚至是空时混沌结构。





## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

1. 上述结构并非只在晶体生长中出现，在液晶相变中也会出现类似图形。更进一步，我们还看到在两种互不相溶的液体界面也会出现类似行为，即所谓粘性指了。^\_^
2. 前面的实验体系主要关注低速条件下的形态发生问题。科学家也发展了一些高速实验系统，例如激光熔化和凝固，主要针对高速凝固问题。
3. 定向凝固系统中形态发生问题的主要可控参数是：生长速率与温度梯度。系统物性参数是：固相线-液相线的斜率，互溶区宽度以及组分浓度等等。



# 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

## 生长机理：二元稀溶液

1. 我们针对二元体系定向凝固问题进行机理的讨论，其它系统可以仿照进行。第一个假定是系统液相是无穷延伸的，凝固界面前沿温度分布满足线性关系，同时系统在动力学上是非平衡的，但是热力学上是平衡的，即所谓准静态近似。
2. 在定向凝固系统中，我们总是将分析坐标系绑定在界面处，即假定坐标系随界面一起移动。因此有如下温度场： $T(z)=T_0+Gz$ ，其中 $T_0$ 为最初体系组元成分为 $c_\infty$ 时的平衡熔点。
3. 因为是定向凝固，我们来看看界面前沿浓度场的分布。扩散限制体系的浓度场满足Laplace方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} - V \frac{\partial c}{\partial z} = D \nabla^2 c = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

其中 $V$ 为界面生长速率， $D$ 为组分扩散系数， $c$ 为组分浓度。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

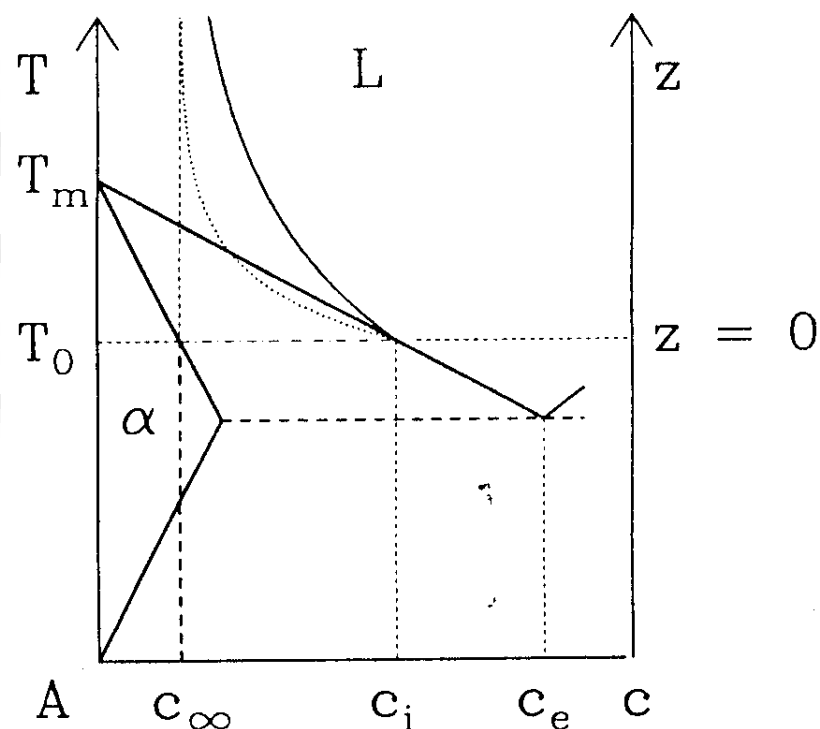
1. 在准静态条件下，界面处固液相成分应该满足相图中固液相线条件，因此界面出液相浓度要比远处液相高，从而在界面处附近液相区域形成浓度梯度。一旦固相浓度与远处液相浓度相等时，一个静态浓度场就建立起来了。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \Rightarrow -V \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

2. 上述方程的解很容易得到：

$$c(z) = A + B \exp\left(-\frac{V}{D}z\right)$$

3. 因为有温度场  $T(z) = T_0 + Gz$ ，我们可以得到下面的关系：



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

$$c(T) = c_{\infty} + \Delta_c(T_0) \exp\left[-\frac{V}{DG}(T - T_0)\right]$$

这里 $\Delta_c(T_0)$ 为准静态条件下固液相线浓度间隔，可以看到， $T=T_0$ 时，有 $c(T_0)=c_{\infty}+\Delta_c(T_0)=c_i$ 。

4. **成分过冷**：在固液界面处的 $dT/dc=-DG/V\Delta_c$ ，如果这个斜率绝对值比液相线斜率都来得小，那么界面附近区域的液相就有一部分温度处于液相线以下，也就是存在过冷。这就是所谓的成分过冷。因此有下式为平界面保持稳定的条件， $m$ 为液相线斜率：

$$\frac{V}{G} < \frac{D}{|m|\Delta_c}$$

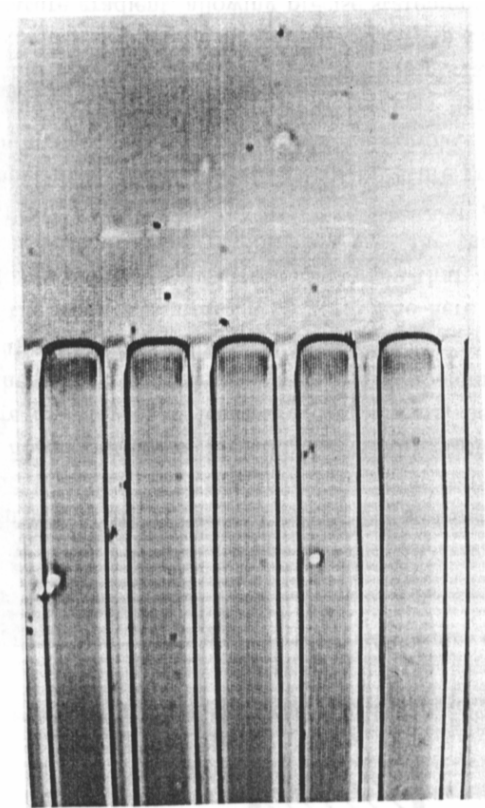
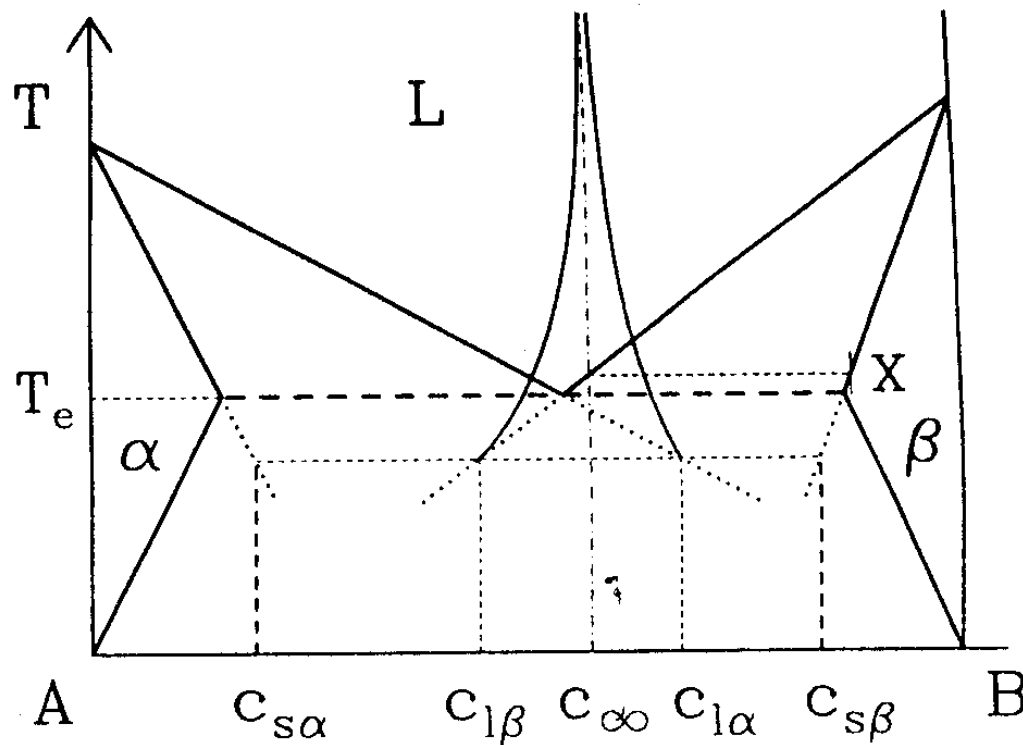
但是注意到，这里的稳定性条件是过于充分的，实际上因为界面毛细张力的影响，即使上述条件被轻微打破，界面仍然是稳定的！！！！





## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

1. 下图是共晶生长相图和典型的片状共晶结构。我们可以设定系统组分稍微偏离一点共晶点，根据前面的分析来看看具体的相形成和生长过程。
2. 对这个问题的理论分析留待后面进行。



# 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

## 宏观生长模型：历史沿革

1. 上一节我们提到枝晶生长的微观模型，给出了枝晶生长实现的可能途径，但是还没有涉及到尖端曲率半径 $R$ 和生长速度 $V$ 唯一选择的问题。实验告诉我们只要过冷度(自由生长)或者冷却速度(定向凝固)一定， $R$ 和 $V$ 是唯一确定的。
2. 本节我们从宏观角度再研究这一问题：选择机制是什么？
3. 枝晶生长的基本宏观描述框架是具有自由移动边界的Stefan问题，只是需要添加界面张力效应。对此问题的最初描述方程是1891年Stefan等给出的。
4. 本来毛细效应是作为小量出现在Stefan方程中，按微扰处理应该不会对问题求解造成很大障碍，但是出乎意料，由于毛细效应的引入，使得问题的处理出现巨大的困难！^\_^原因在于一个界面 $\zeta(x, t)$ 的曲率为：



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

$$K = -\xi_{xx}(x, t) / (1 + \xi_x^2)^{3/2}$$

1. 这给微分方程的求解造成极大的复杂性。由此，很多人转而处理一些简单的局域凝固模型问题，比如几何模型(geometrical model)和边界层模型(boundary-layer model)。这些模型的一个巨大成就就是发现了表面张力各向异性对枝晶生长速度选择的作用。
2. 我们在这里介绍的主要是自由生长和定向凝固等几种情况下的宏观模型，介绍这些模型的一系列微分方程。



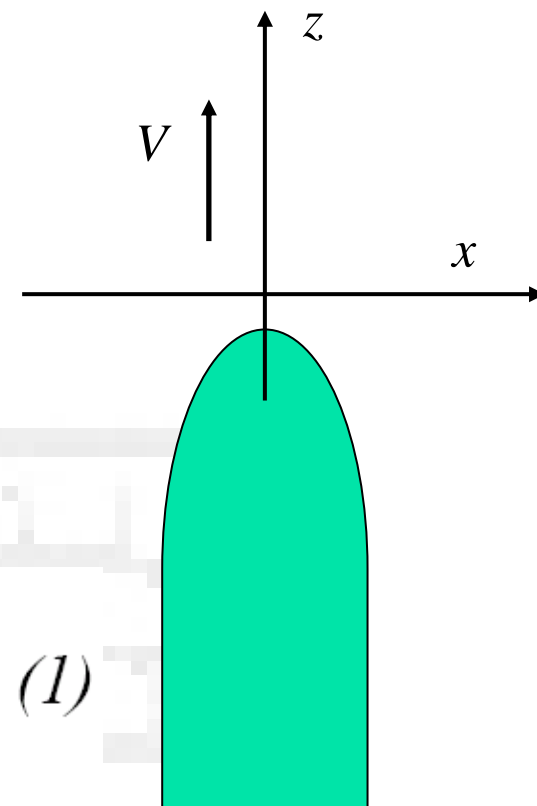
# 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

## 自由生长方程：

1. 自由枝晶生长分为纯物质热过冷生长和二元体系组元扩散控制的生长，对后者假定热扩散比组分扩散快得多。我们在同一个数学框架里面来处理问题。
2. 给定一个无量纲扩散场 $u$ :

$$u = \begin{cases} (T - T_\infty) / Lc_p^{-1} & (\text{thermal case}) \\ (\mu - \mu_\infty) / (\Delta_c \partial \mu / \partial c) & (\text{chemical case}) \end{cases} \quad (1)$$

热扩散 $u$ 为局域温度 $T$ 与液相无穷远处温度 $T_\infty$ 之差，由潜热 $L$ 和比热 $c_p$ 来归一化；对于组分扩散， $u$ 代表局域化学势 $\mu$ 和液相中远处的化学势 $\mu_\infty$ 之差， $\Delta_c$ 为参考温度 $T_0$ 处的互溶间隔(以前定义过的)。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

3. 在随界面移动的坐标系中，扩散方程可以写成：

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial z} = \nabla^2 u, \quad (2)$$

$$\frac{1}{D'} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2}{l'} \frac{\partial u}{\partial z} = \nabla^2 u \quad (3)$$

其中 $D$ 和 $D'$ 为液相和固相中的扩散系数， $l$ 和 $l'$ 为相应扩散长度：  
 $l=2D/V$ ,  $l'=2D'/V$ ,  $V$ 是生长速度， $z$ 为移动界面的方向。





## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

### 自由生长：边界条件

1. 对于组元扩散问题，一般认为 $D'=0$ ，即所谓单边模型(one-sided model)。而对于热扩散情形， $D=D'$ 一般被满足，即所谓双边模型(symmetric model)。我们只针对二维问题进行讨论，扩散场 $u=u(x, z, t)$ 如上面的坐标系定义。第一组边界条件就是固相和液相中无限远处扩散场为常量：

$$u(\pm\infty, z) = 0, u(x, \infty) = 0, u(x, -\infty) = \Delta \quad (4)$$

$$\Delta = \begin{cases} (T_m - T_\infty) / (Lc_p^{-1}) & \text{thermal model} \\ (\mu_{eq} - \mu_\infty) / (\Delta_c \partial\mu / \partial c) & \text{chemical model} \end{cases} \quad (5)$$

其中 $T_m$ 为体固相平衡熔化温度， $\mu_{eq}$ 为固相的平衡体化学位。上面的条件有些限制： $\Delta < 1$ 没问题； $\Delta = 1$ 属于特殊情况； $\Delta > 1$ 需要界面能量耗散存在，不合理也无法在这里处理。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

2. 局域平衡条件：界面微观生长动力学要足够快，使得宏观处理问题时界面性质可以按照相图规定值来处理，即所谓局域平衡条件。这没问题，但是界面毛细效应使得界面一般会对相图平衡值有偏离：

$$u|_{interface} \equiv u_i = \Delta - d\kappa \quad (6)$$

$$\kappa = -\xi_{xx}(x, t) / (1 + \xi_x^2)^{3/2} \quad (7)$$

式中 $d$ 为毛细长度，曲率对凸起的固体界面取正， $\vartheta$ 为界面法向与 $z$ 轴方向的夹角， $\gamma$ 和 $\gamma''$ 为各向异性界面张力及其对角度二阶导数。

$$d = [\gamma(\vartheta) + \gamma''(\vartheta)] \begin{cases} T_m c_p L^{-2} & (Th) \\ (\Delta_c)^{-2} (\partial\mu / \partial c)^{-1} & (Ch) \end{cases} \quad (8)$$



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

3. 对于 $m$ 重晶体对称性，可以表述成下式：

$$\gamma = \gamma_0 [1 + \tilde{\varepsilon}_m \cos(m\vartheta)] \quad (9)$$

$$d = d_0 [1 - \varepsilon_m \cos(m\vartheta)] \quad (10)$$

$$\varepsilon_m = \tilde{\varepsilon}_m (m^2 - 1) \quad (11)$$

4. 典型的毛细长度为几个埃。在凝固界面处有热量守恒条件和质量守恒条件(界面连续)：

$$v_n = -D \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\text{liquid}} + D' \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\text{solid}} \quad (12)$$

其中 $v_n$ 为界面法向速度，这就是所谓的Stefan条件。设 $n_z$ 为 $v_n$ 的 $z$ 轴分量，我们有：

$$v_n = (V + \dot{\zeta}) n_z \quad (13)$$



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

### 自由生长：数学求解

1. 上述方程(2)到(13)就是自由晶体生长的全部微分方程。其求解过程大致可分成如下步骤:
2. 给定初始条件 $u$ 和界面形状 $\zeta(x_0, t_0)$ , 先由(4)和(6)来计算来计算边界处的 $u$ ,
3. 然后取很小的时间步骤来求解扩散方程以求得 $u$ ,
4. 从两相中 $u$ 的分布和界面处 $u$ 的值来求界面处 $u$ 的各阶法向导数, 再利用(12)来计算界面法向速度,
5. 在很小的时间间隔内, 按这个速度移动界面,
6. 重复上述过程。



# 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

## 相场模型：宏观数值计算

1. 相场模型实际上是一个数值计算模型，它借助于一个序参量将体系中固相液相分成两个区域，由上述系统扩散方程和对应的边界初始条件来决定动力学演化过程。
2. 相场模型的具体细节这里不讲，只是给出一些结果和动画给大家看看。
3. 我们考虑的主要是纯物质和二元合金的枝晶生长情形。纯物质凝固是热扩散控制，而二元合金是溶质扩散控制。

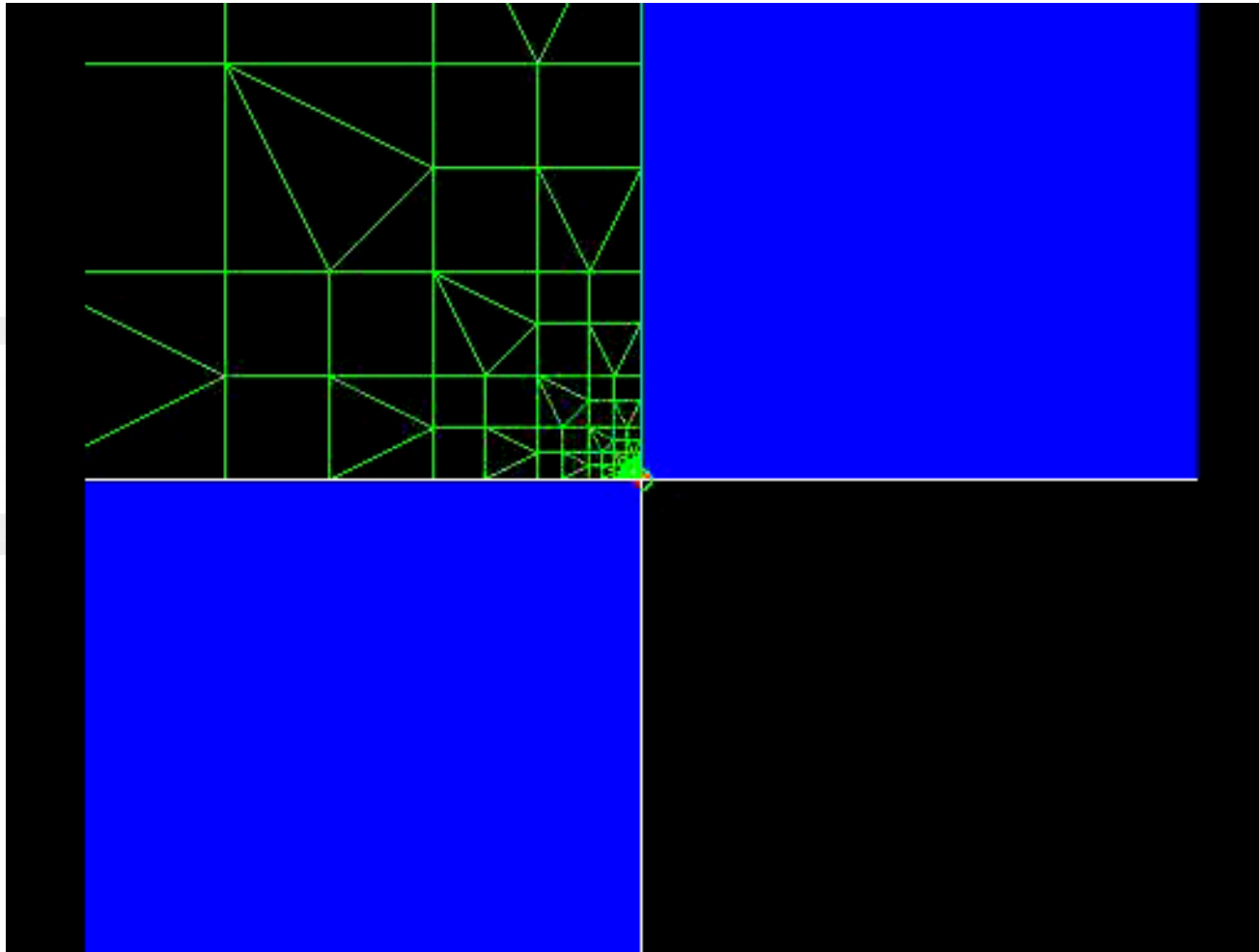




# 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

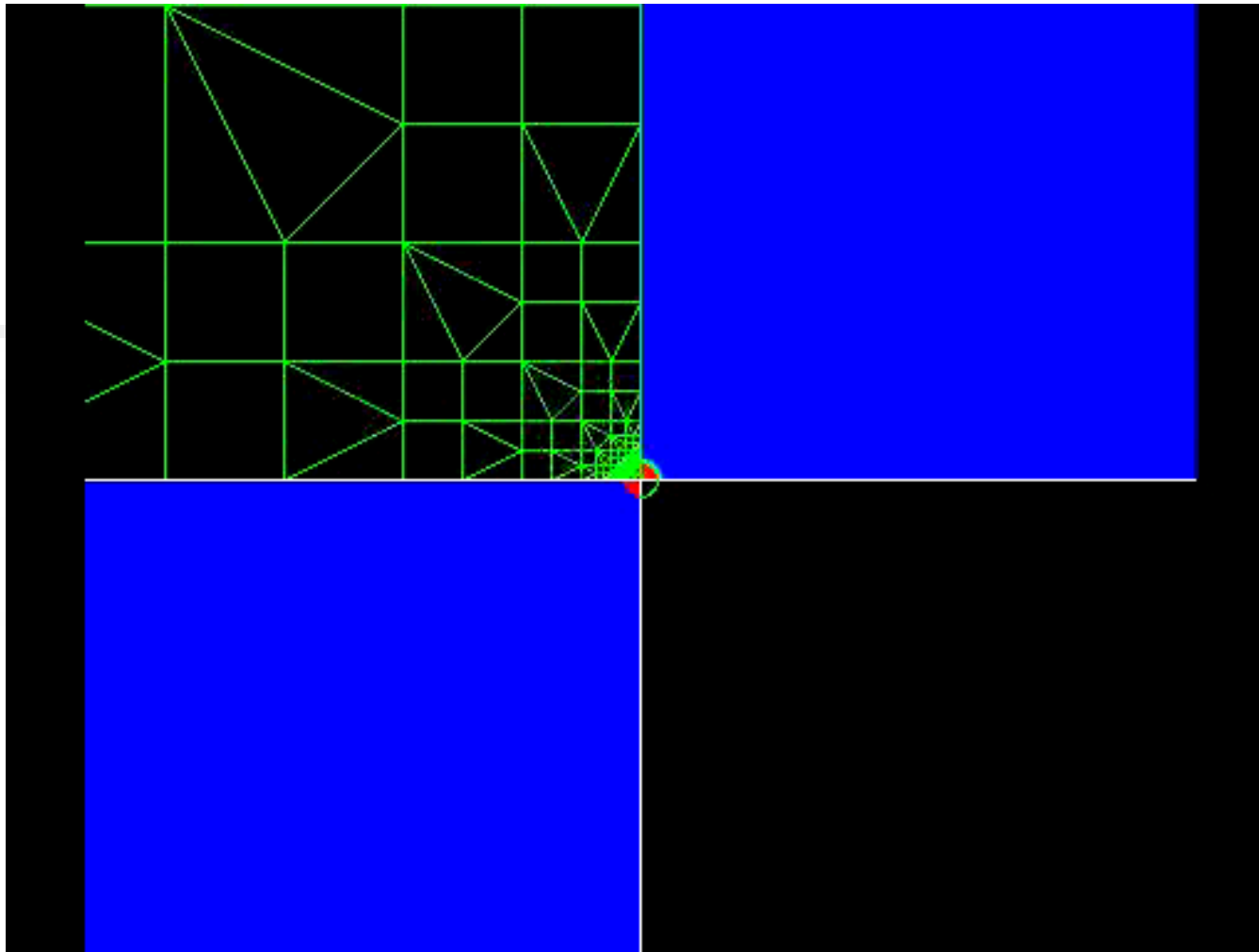
## 1. 动态网格给出的大过冷演化。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

### 2. 更大尺度范围动态网格给出的大过冷演化。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

### 定向生长方程：

1. 在定向凝固时，热量被强行传输，传热过程可以不再考虑。因为组元被强行排斥，而生长速度 $V$ 由外部控制，这样问题可以得到简化。定义新的扩散场变量：

$$u = (c - c_{\infty}) / \Delta_c \quad (14)$$

2. 上式仍然满足扩散方程(2)和(3)。相应地边界条件也要改变，按照前面我们讲的定向凝固稳态条件，在液相和固相无穷远处扩散场均为零。另外，还要考虑胞晶或者枝晶周期结构的情况，不再是自由生长时的单一枝晶生长了：

$$u(x, \infty) = u(x, -\infty) = 0, \quad u(x + \lambda, z) = u(x, z) \quad (15)$$



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

3. 由于 $u$ 的不同定义，界面毛细效应的表示也不一样了：

$$u|_{liquid} \equiv u_i = 1 - \frac{\zeta}{l_T} - d\kappa \quad (16)$$

$$u|_{solid} = k(u_i - 1) \quad (17)$$

$$l_T = \frac{m\Delta_c}{G} \quad (18)$$

4. 这里注意到与热扩散场和化学势场不同，浓度在凝固界面存在jump的。 $l_T$ 成为热扩散长度(约为几个厘米，每经过 $l_T$ 的距离，无量纲过冷 $\Delta$ 变化为1)， $m$ 为液相线斜率绝对值， $k$ 为组分配分系数(等温条件下平衡固液相浓度之比)。



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

5. 平均毛细长度为：

$$d_0 = \frac{\gamma \cdot T_m}{Lm\Delta_c} \quad (19)$$

6. 界面热量守恒或者组分守恒要求新的连续性方程为：

$$(u|_{liquid} - u|_{solid})v_n = -D\frac{\partial u}{\partial n}\bigg|_{liquid} + D'\frac{\partial u}{\partial n}\bigg|_{solid} \quad (20)$$

$$[u_i(1-k) + k]v_n = -D\frac{\partial u}{\partial n}\bigg|_{liquid} + D'\frac{\partial u}{\partial n}\bigg|_{solid} \quad (21)$$

7. 式(21)用到了式(17)来简化处理。这些就与前面其它方程一道构成了所谓定向凝固的全部方程，这些方程不但能够应用到固液相变，对于液液相变，液晶相变等其它一级相变是一样的。唯一的条件是不能有界面张力各向异性之外的各向异性效应。

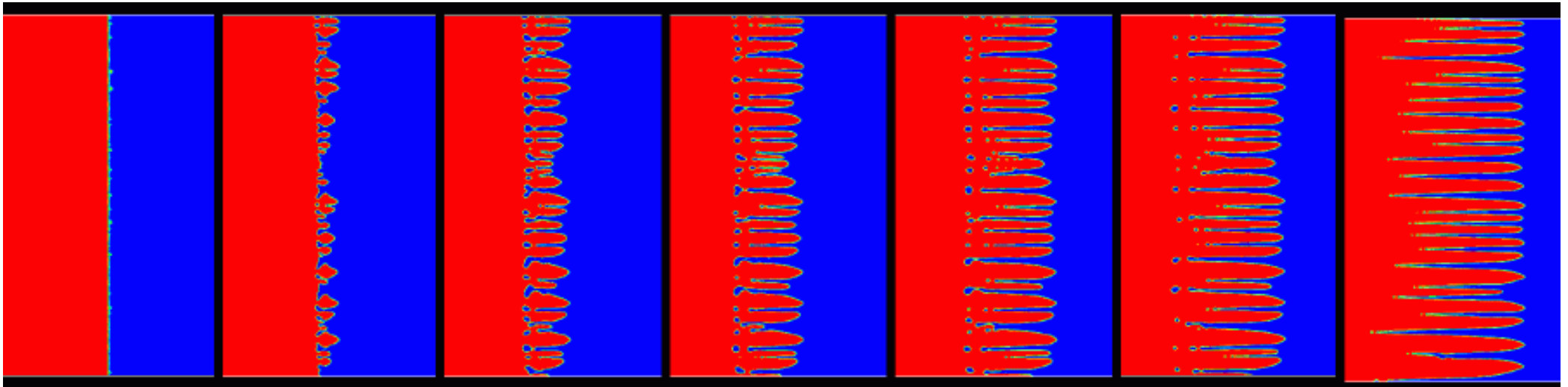




## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

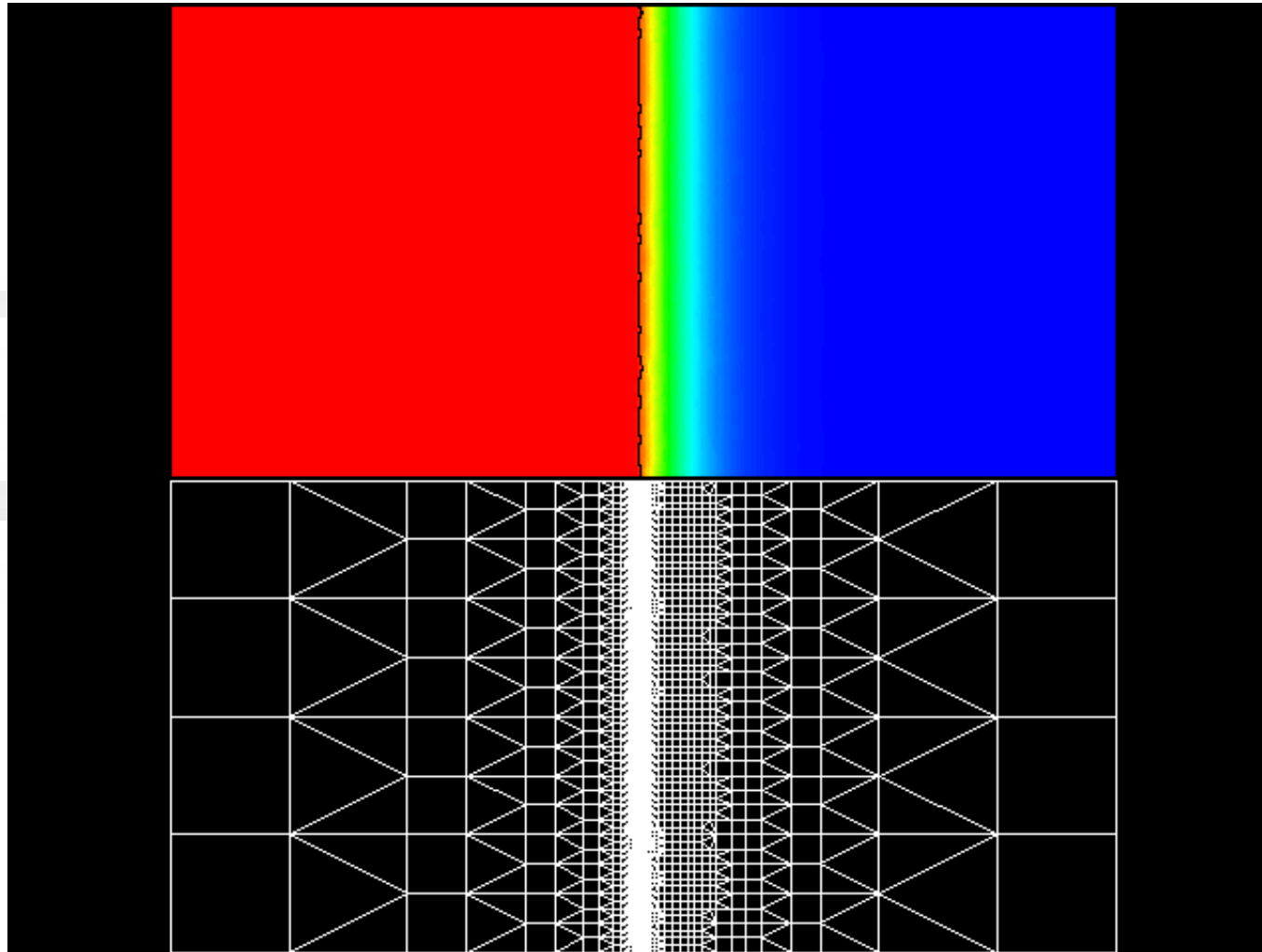
---

1. Directional solidification at high driving velocity ( $V=0.25$   $G=0.005$ ), symmetric model



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

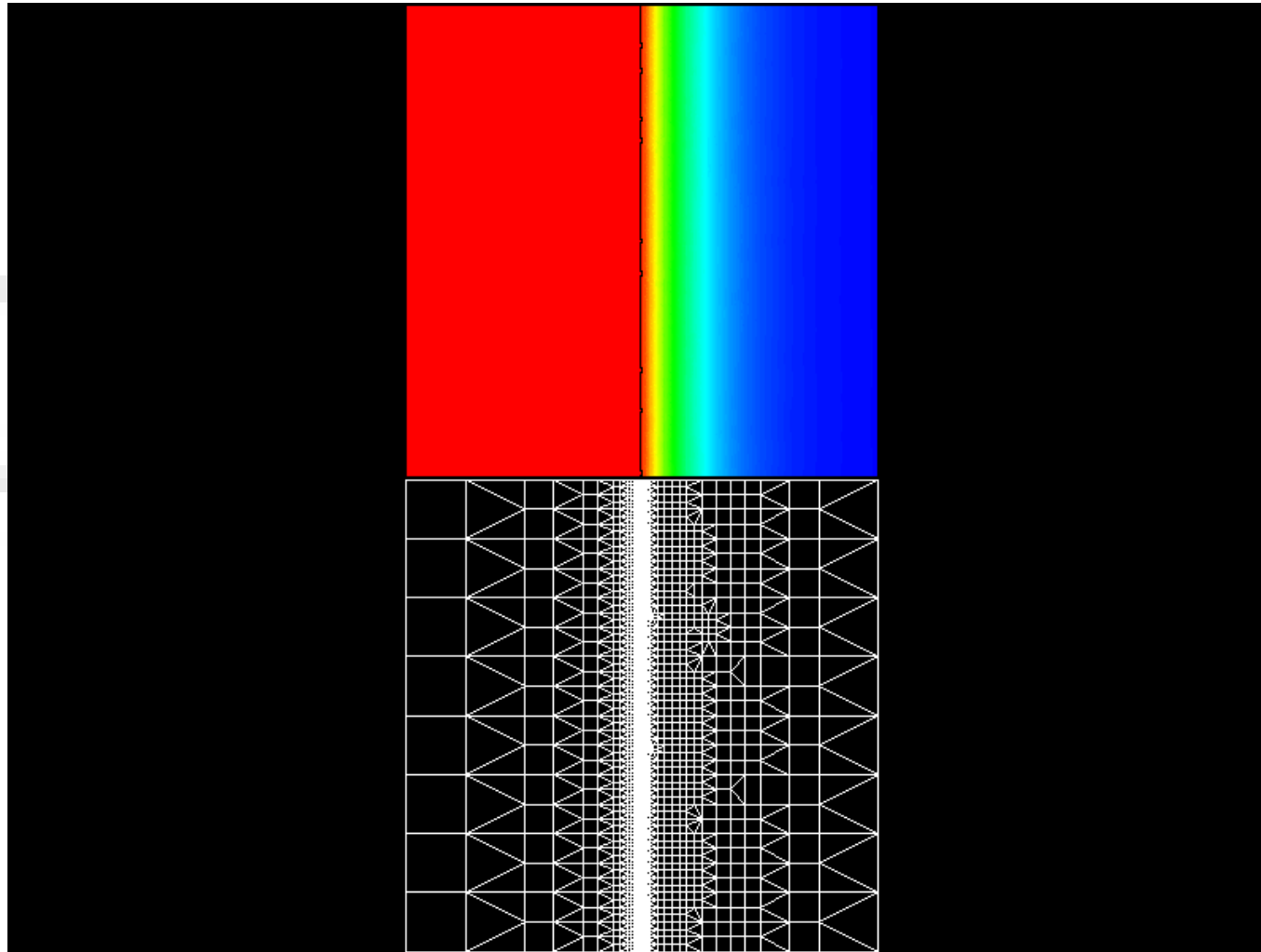
2. Directional solidification in the symmetric model (movie),  $V=0.015$   
and  $G=0.0005$ . System size =  $2048 \times 1024$



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

3. Directional solidification in the symmetric model (movie) with pulling velocity  $V=0.01$  and  $G=0.0005$ . System size =  $2048 \times 2048$



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

4. Two-sided directional solidification of SCN-ACE Solution (movie),  
 $V=0.001$  and  $G=0.00014$ . System size  $16384 \times 4096$

*SIMULATION OF  
DIRECTIONAL SOLIDIFICATION*

*N. Provatas, N. Goldenfeld and J. Dantzig  
University of Illinois at Urbana-Champaign*

*Sponsored by NASA  
Computational support from NCSA*



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

1. The following simulations show the evolution of a directionally solidified solution in which the concentration is

2. a =

### *DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF SUCCINONITRILE-ACETONE*

*N. Provatas, J. Dantzig and N. Goldenfeld  
University of Illinois*



## 非线性物理：扩散限制系统的形态发生问题

---

1. The following simulations show the evolution of a directionally solidified system. The direction of solidification is indicated by the arrow.

2. a = 0.1

*DIRECTIONAL SOLIDIFICATION  
WITH LOW ANISOTROPY*

*N. Provatas, J. Dantzig and N. Goldenfeld  
University of Illinois*





