

特约专栏

空间环境下金属熔体扩散研究进展

钟浪祥¹, 胡金亮¹, 张 博^{1,2}

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 安徽省功能材料与器件重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 金属熔体的扩散行为是凝聚态物理研究的重要课题之一。金属熔体的扩散系数是描述熔体质量传输现象的重要参数, 精确的扩散系数对于基础材料科学研究和工程应用领域都非常重要。介绍了几种常用的金属熔体扩散系数测量技术以及国内关于金属熔体扩散的研究进展。由于受到各种因素的影响, 如重力效应引起的对流, 地面条件下测量得到的扩散系数往往存在很大的误差。总结了国外学者在空间微重力环境下开展的一系列金属熔体扩散系数测量研究工作, 由于技术和成本的限制, 目前空间实验得到的精确的扩散测量结果还十分匮乏, 这导致人们对金属熔体微观质量传输机制认识远远不足。结合现有的实验结果简要介绍了几种扩散理论模型, 并予以简要的评述。最后给出了熔体扩散未来值得研究的方向, 提出了未来要解决的科学与技术问题。

关键词: 金属熔体; 扩散系数; 测量技术; 空间微重力; 扩散模型

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0492-11

Research Progress in Diffusion in Liquid Metals under Microgravity

ZHONG Langxiang¹, HU Jinliang¹, ZHANG Bo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Anhui Provincial Key Lab of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China)

Abstract: The study of the diffusion behavior in liquid metals is an important subject of condensed physics research. The diffusion coefficient of liquid metals is a key parameter to describe the mass transfer phenomena. Accurate diffusion coefficients are important for the studies of fundamental materials science and engineering applications. In this paper, several common measurement techniques and progress of domestic research on diffusion in liquid metals are introduced. Due to the influences of various factors such as convection caused by gravity, the diffusion coefficients measured on the ground often have great errors. This paper summarizes a series of research works in the microgravity environment carried out by foreign scientists. Due to the limitation of technology and cost, the precise diffusion measurement results obtained by the space experiment are still very lacking, that results in people's understanding of the mass transfer mechanism of molten metal is far from enough. Several diffusion theory models are briefly introduced based on the existing experimental results. Finally, the future research direction of liquid metal diffusion is given, and the scientific and technical problems to be solved are proposed.

Key words: liquid metals; diffusion coefficient; measurement techniques; microgravity; diffusion models

收稿日期: 2016-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171055, 51322103, 51571079); 科技部“973”计划项目(2015CB856800); 国家重点研发计划重点专项项目(2016YFB0300500); 中国科学院国家空间科学中心空间科学任务概念研究资助(XDA15007608)

第一作者: 钟浪祥, 男, 1992年生, 博士研究生

通讯作者: 张 博, 男, 1978年生, 教授, 博士生导师, Email: bo.zhang@hfut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.02

1 前 言

对金属熔体扩散行为的研究对于人们理解金属熔体的动力学、晶体形核、玻璃化以及晶体生长都是非常重要的^[1-6]。金属熔体的扩散系数是用于模拟显微组织演变的必要参数之一, 扩散系数也可以作为一个良好的基准, 来检验分子动力学模拟结果^[7-10]。因此扩散系数对于理解金属熔体扩散的基本机制至关重要, 也可以作为

建立实验模型以及模拟过程的重要参数。目前比较普遍用来在地面测量金属熔体扩散系数的技术主要有长管技术^[11,12]、剪切单元技术^[13-16]、X射线成像技术^[1,4]和中子散射技术^[17,18]等。如最早被用来测量扩散系数的长管技术,由于实验测量结果中不能避免升温 and 降温过程的影响,加上金属熔体凝固收缩时造成的误差等因素,使得结果很不精确。为了克服上述长管技术的这些缺点,研究人员发明了剪切单元技术用于测量金属熔体的扩散系数,它能够避免长管技术的缺点,消除了加热和冷却过程对实验结果的影响。结合长管技术,德国宇航中心空间物理材料研究所于2009年建立了一套基于X-射线成像技术的地面可视化测量合金熔体扩散系数的系统^[1]。该系统能够观察扩散过程中的对流流动以及气泡影响。地面实验研究发现金属熔体扩散过程受到重力产生的对流影响^[16],这使得实验扩散系数测量结果误差较大。为了克服重力对实验测量的影响,研究者在空间微重力条件下进行了金属熔体扩散的研究,实验结果表明空间微重力条件下利用长管技术和剪切单元技术都能得到更为精确的结果^[7,19]。但由于受到实验成本和空间实验技术条件的限制,空间微重力环境下的金属熔体扩散研究目前还未能取得令人信服的研究成果。由于目前扩散测量技术还存在很多问题,精准的扩散数据十分缺乏,导致即使经过几十年的研究,金属熔体扩散机制还尚未成熟,限制了相关金属熔体扩散理论模型的发展。最近,作者团队建立了两种用于测量金属熔体扩散系数的实验方法(滑动剪切技术和多层平动剪切技术)^[2,20],大量的实验结果证实了技术的可靠性。结合地面上的X-射线成像原位测量技术,我们建议在空间环境下建立基于X-射线成像技术的原位金属熔体扩散测量平台,预期获得最精确可靠的金属熔体扩散结果,为扩散的基本理论模型和扩散机制的研究提供实验依据。

2 测量技术研究进展

2.1 长管技术

长管技术,是早期普遍用来测量金属熔体扩散系数的技术,也是最简单最常用的。该方法能用来测量金属熔体的互扩散系数,首先将直径为0.5~2 mm的两个相同尺寸的不同固体合金分别置于长毛细管的上下两端(如图1a所示,为了减少重力对流造成的实验误差,会把密度较大的合金样品至于长管的底部)^[21],再将放置好的样品加热至预设扩散温度,扩散一段时间后(如图1b所示),将金属熔体迅速冷却至室温,对扩散后的样品进行成分分析(如图1c所示),最后可以通过菲克定律求解得到扩散系数。该

方法用于测量自扩散系数时,实验手段和测量互扩散系数时一致,只是将一定含量同位素放置于样品的顶端或底端,通过测量扩散后的同位素的位置及其含量,从而计算得到其扩散系数。在两个扩散样品的成分梯度较小的情况下,可近似认为互扩散系数 D 与成分变化是无关的,则浓度分布随扩散偶长度的改变可以用如下的扩散等式来描述^[22]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

其中 C 是扩散过程中的溶质原子浓度, t 是等温扩散时间, x 是扩散偶的长度方向上的距离, D 是指扩散系数。

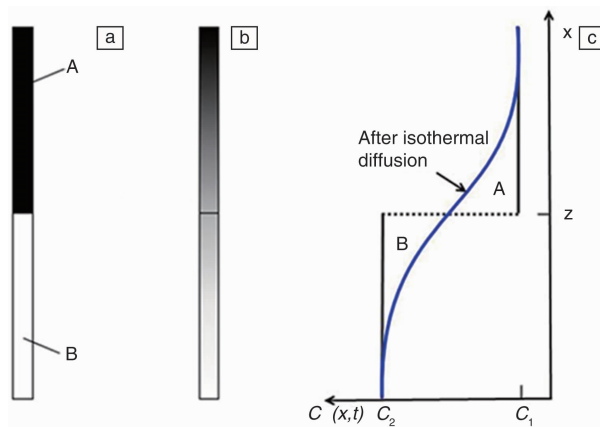


图1 长管技术示意图:(a)扩散前成分A和B放置位置;(b)扩散后溶质浓度变化;(c)扩散过程中溶质原子的分布曲线^[21]

Fig.1 Schematic diagram of the long tube diffusion measurement: (a) state of sample A and B before isothermal diffusion process; (b) state of sample A and B after isothermal diffusion; (c) the concentration distribution of the solute^[21]

这个方法可以运用于各种不同的材料体系扩散系数的测量,研究人员也对这个技术做了各种改进。1968年,Swalin等人运用这个技术测量了液态钠在恒压恒容条件下的自扩散系数^[23]。扩散实验结束后得到的钠元素同位素含量分布曲线,对应于阶跃函数作为初始浓度曲线,可以用误差函数作为公式(1)的解析解来拟合求解。另外,根据这个扩散偶方法测量的思想,可以用这种技术来实现一些其他不同初始条件的扩散过程的测量,比如可以将长管任意一端的样品换成一小片示踪元素,这时扩散曲线就可由三角函数来解。利用这种条件下的菲克第二定律来拟合实验得到的浓度分布曲线求得扩散系数,Larsson等用这种方法测量了液态镓的自扩散系数^[24]。

长管技术方法简单实用,但却有着明显的缺点:首先两个合金样品在升温 and 降温过程中一直紧密接触,导致实际测得的扩散系数会偏大,因为里面包

含了升温 and 降温的扩散;其次在前人的研究中发现冷却过程中的凝固收缩会对后续的成分测量造成较大影响,从而影响实验测量结果。为了克服这些在加热、等温扩散以及冷却凝固过程中存在的干扰因素对扩散实验结果造成影响,研究人员对长管技术进行了很多改进。其中大家比较认同的是,缩小实验样品的直径,并且使实验样品的长度要远大于样品直径,这样能够有效地抑制对流影响,但是样品直径也不能小于 1 mm,因为此时会出现壁效应而使扩散速率减小^[25]。

2.2 剪切单元技术

长管技术很容易受到加热和冷却过程中液态样品的分离和体积变化的影响,为了消除这些因素的影响,研究人员发明了剪切单元技术。简单来讲,滑动剪切技术通过在扩散开始时把两个分离的样品联接在一起,并且在扩散结束后使液态样品分割成很多层小薄片(20~30层),能够避免长管技术中升温 and 降温过程对实验结果的影响。最早的剪切单元法是通过放射性同位素来测量液态汞的自扩散系数^[26]和液态镓的自扩散系数^[27]。剪切单元技术主要实验过程如下:在扩散温度下转动(剪切对接操作)两个同温度不同成分合金熔体样品单元,使得两个不同合金成分熔体样品端部熔体相接触,开始等温扩散,扩散一段时间后,通过剪切操作将金属熔体扩散偶分切成多层薄片,待每个薄片状金属熔体凝固后,对每个合金进行成分分析,得到合金成分在样品长度方向上的浓度分布,从而计算出扩散系数。这种方法通过对扩散样品在扩散温度的液态进行对接和剪切,确保了两个合金样品在扩散开始前即加热阶段是分离的(如图 2a 所示),然后又使液态扩散偶样品能够分成许多小圆柱状样品(如图 2c 所示),能够有效消除升温过程中的扩散以及降温过程中的扩散、热膨胀和凝固收缩等对扩散测量结果的影响。由于实验设备是一套复杂的实验装置,必须确保在初始对接发生扩散前,两个样品的成分和温度都是均匀的。该扩散、剪切和加热单元对加工精度要求非常高,实验对各部分的操作要非常细致协调。国际上多个研究组对剪切单元技术的技术细节和实验过程做了详细描述^[28-32],并运用剪切单元技术测量了一系列的金属熔体扩散系数。

2.3 X-射线成像技术

剪切单元技术发展了几十年,实验设备加工越来越好,测量了一系列比较可靠的扩散实验数据,但发现可能会有其他的干扰因素影响测量结果。比如,实验过程中的对流能够导致测得的扩散系数明显增大。对流是指

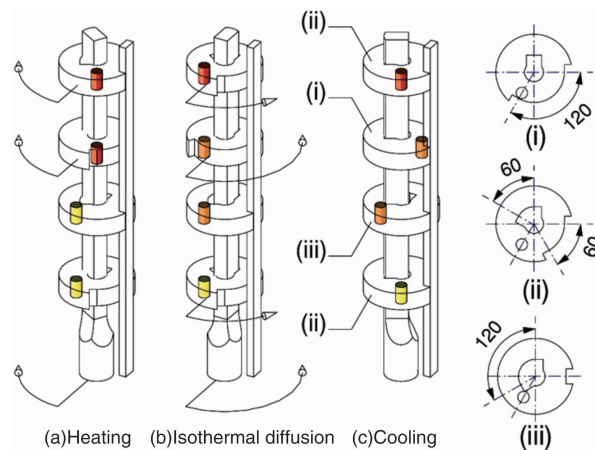


图 2 剪切单元技术示意图^[16]

Fig. 2 Schematic diagram of the Shear Cell technique^[16]

有两个方面:浮力对流和马拉高尼流(Marangoni flow)^[7]。浮力对流是由于在地面重力环境下,两个金属扩散样品存在密度差异,这就会使得金属熔体扩散偶柱由于不稳定而产生对流。马拉高尼流是由界面张力梯度引起的,这可能由温度梯度、成分变化或者液态样品与试管壁之间的自由表面引起。从前人实验和模拟的结果来看,温度梯度和自由表面对扩散系数的测量结果有影响^[33]。同样地,研究人员也计算了自然对流对扩散系数测量的影响^[34,35]。后来,研究人员用在毛细管处开细缝的方式来模拟自由表面,通过这种实验方式来探究对流对实验结果的影响^[7]。结果显示,自由表面对扩散实验结果确实有影响。最近的计算模拟研究显示在空间微重力环境下用剪切单元技术测量扩散系数,自由表面会对扩散系数造成影响^[36]。该研究发现,由于自由表面区域的存在,测得的扩散系数最大能比实际值增加 100% 以上。然而,只有当自由表面区域特别大时,才能明显地观察到扩散浓度分布曲线和预期的标准扩散实验结果有偏离。因此,在采用非原位测量扩散偶的情况下,很难判定扩散实验是否受到对流影响。科学家们曾经用含有同位素的金属样品来测量自扩散系数,这也可以实时监控扩散偶特定区域的样品成分变化^[37,38]。最近,互扩散系数也能够由原位测量得到,为此,需要用 X-射线成像或者中子成像技术来实时监控扩散样品的状态。2009 年,德国宇航中心空间物理材料研究所的研究人员建立了一套基于 X-射线成像技术进行高温合金熔体中扩散系数测量的系统(如图 3 所示)^[1]。该技术结合长管技术和 X-射线原位检测技术,可进行原位测量扩散系数,可以直接观察扩散过程。张博等人运用这种技术测量了 Al-Cu 合金在液态时的扩散系数^[1]。该技术的实验原理如图 4 所示,由 X-射线源发射出的 X-射

线透过实验样品,在平面探测器上会显示不同强度的图像,经过计算可以得到溶质原子沿扩散偶样品长度方向上的浓度分布曲线,X-射线平面探测器每4 s就能得到一幅扩散偶的成分分布图像,因此可得到整个实验过程中包含加热和降温的浓度变化曲线,有效消除了加热和冷却过程对扩散的影响。在X-射线成像测量扩散系数实验期间,扩散偶样品两端的浓度保持不变,研究表明扩散距离的平方与扩散时间具有较好的线性关系,也就是说在实验过程期间,这个线性关系的斜率是保持不变的,因此,在这种情况下就能确定对流对扩散测量的实验过程没有影响。需要指出的是,该技术能实时监控实验样品在长管中的状态,也能够和剪切单元技术相结合,观测剪切单元技术的工作机制(扩散样品的对接和扩散结束后液态样品柱的分离)。

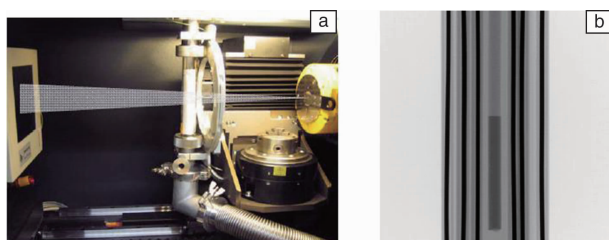


图3 X-射线成像技术实物图(a);在X-射线成像技术下获得的扩散偶的成分分布图像(b)^[1]

Fig. 3 Photo of the X-Ray Radiography technique system(a); The diffusion couple solute distribution picture observed by the X-Ray Radiography technique(b)^[1]

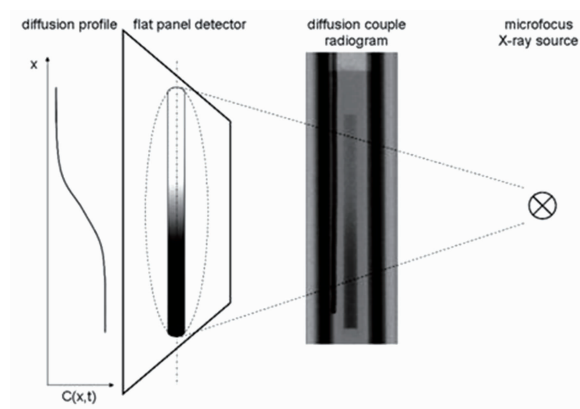


图4 X-射线成像技术测量扩散系数示意图^[1]

Fig. 4 Schematic diagram of the X-Ray Radiography technique for measuring diffusion coefficient^[1]

Kargl等最近利用X-射线成像技术结合长管技术和剪切单元技术系统研究了对流对二元金属熔体扩散的影响^[39]。研究结果显示由自由表面和温度梯度引起的对流最大能使扩散系数增加两倍,与此同时仅由温度梯度引起

的对流能够使扩散系数增大50%。X-射线成像技术使得研究人员能够直观地观察到互扩散实验是否受到对流的影响。如果实验测量显示扩散偶不同部位的扩散系数不一致,而且能够观察到自由表面和温度梯度的存在,那么这就证明对流的存在确实影响扩散实验测量结果。X-射线成像技术也有它的局限性,目前只能用来测量合金的扩散系数,因为它是靠平面探测器上的浓度衬度对比来确定元素的浓度的,而且对于一些重原子金属元素,X-射线难以穿透,因此该技术无法测得某些重原子元素的互扩散系数。

2.4 中子散射技术

中子散射技术是一种可以实现自扩散系数精确测量的技术。该技术能够在ps(10^{-12} s)时间量级测量金属原子的动力学行为,因此可以忽略对流对扩散系数的影响,得到更精确的扩散系数。该技术通过探测熔体与中子的相互作用,测得不同空间角度的中子散射强度,从而得到包含有金属熔体结构信息的相关函数与时间的依赖关系,通过计算得到熔体的自扩散系数。

2.5 国内测量技术的发展

以上这些都是基于传统毛细管、剪切单元和X射线成像等的测量技术,国内也有学者发明了其他的测量方法。1999年,中国科学院物理所赵德乾等建立了一种用固/液-液/固复合三层膜测量金属熔体扩散系数的方法^[40]。该技术能避免重力导致的浮力对流对实验结果的影响,而且液态层由于没有自由表面的存在,也不会发生表面张力对流,所以可以精确地测量金属熔体的扩散系数。他们用三层膜法测得的液态Zn和Sn在500℃时的互扩散系数与空间微重力条件下测得的实验结果相近。潘明祥等采用一种在扩散实验过程中通过原位测量长毛细管单元中电压变化来计算金属熔体扩散系数的方法^[41]。该方法能够避免对流的影响,能够精确测量扩散系数。近年来,张博等自主开发设计了两种用于测量金属熔体扩散系数的测量技术(滑动剪切技术和多层平动剪切技术)^[2,20],大量的实验结果证明了这两种技术的可靠性。

2.5.1 滑动剪切技术

传统的长管技术测量金属熔体互扩散系数的实验过程中,两个金属样品组成的扩散偶始终接触,这就使得测得的扩散系数包含有升温 and 降温过程中的扩散。张博等人使用一种基于传统长管技术的改进技术——滑动剪切技术来测量互扩散系数^[20],其大致实验过程如下:首先将上下两个扩散样品分开(如图5a所示,避免了升温过程影响);将样品加热至预设扩散温度,通过滑动剪切使得上端样品平移,直至对接形成扩散偶,开始扩散(图5b);扩散一段时间后,待样品冷却凝固后对样品进行成分分析,求得扩散系数。由于实验过程消除了升温过程的影响,获得的

扩散系数精确度较长管技术大大提高。另外作者团队人员通过在相同实验条件下改变等温扩散时间,进行多组实验,采用时间依赖的方式减小降温阶段中扩散对实验结果的影响,得到的扩散系数与前人的测量结果吻合较好。

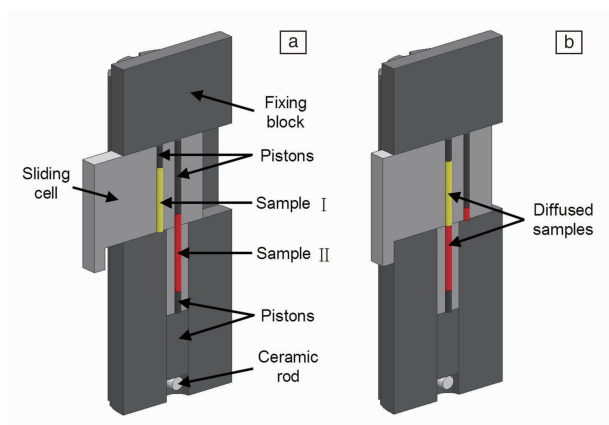


图 5 滑动剪切技术的工作原理图: (a) 等温扩散前扩散工作台内试样状态; (b) 等温扩散实验开始后样品状态^[20]

Fig. 5 Schematic diagram of sliding cell technique: (a) State of samples before isothermal diffusion process; (b) State of samples during isothermal diffusion process^[20]

2.5.2 多层平动剪切技术

在 2.2 节中介绍了剪切单元技术,该技术能够避免加热升温 and 降温过程中扩散的影响,排除了冷却过程中的凝固收缩对成分分析带来的影响。前人的剪切单元技术中采用的是通过中心轴来控制片层的旋转分离,其工作原理如图 2 所示。加热至预设温度后,通过转动中心固定杆,形成扩散偶;扩散一定时间后,转动中心杆,使扩散偶样品柱分成不在一条直线上的多层小片。这种旋转式剪切单元技术有它的局限性,比如系统结构设计非常复杂,加工难度大,在一定程度上限制了其在测量扩散系数方面的应用。基于上述的滑动剪切技术的思想,张博研究组设计了一种多层平动剪切技术,采用片层平动的方式替代片层旋转的作用方式(图 6)^[2]。

这种多层平动剪切技术把片层的厚度大大减小,从 3 mm 减小到 1.5 mm 至 1 mm 不等,这使得实验后的样品浓度分析更加精确,进一步提高实验测量的准确性。运用本技术进行实验,熔融状态下扩散样品的连接与分离操作简单方便,可通过一根外加推杆完成。该技术虽然消除了升温 and 降温过程对扩散的影响,也不可避免地受到实验本身操作造成的对流产生的影响,通过一系列相同温度不同等温扩散时间的 Al-Cu 扩散系数测量实验证明,随着扩散时间的增加,平动剪切样品造成的对流对扩散测量结果的影响越来越小。在足够长的扩散时间下,可以认为剪切引起的对流对结果几乎没有影响。文章

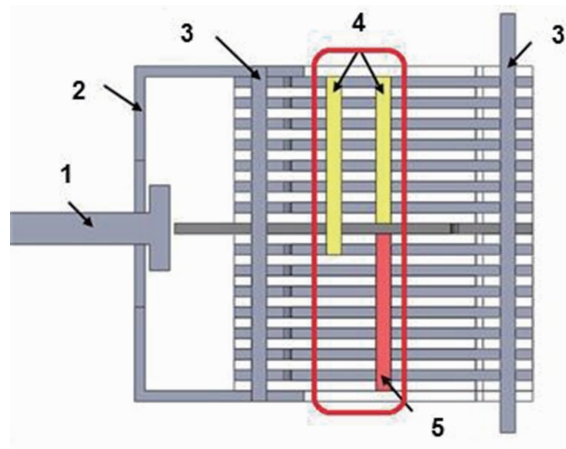


图 6 多层平动剪切技术实验样品放置的状态示意图^[2], 1: T 字头推杆; 2: C 型架; 3: 定位销; 4 扩散样品 A; 5: 扩散样品 B

Fig. 6 Schematic diagram of the Multilayer Sliding Cell technique^[2], 1: T-shape rod; 2: C-shape frame; 3: the fixed rod; 4: diffusion sample A; 5: diffusion sample B

[2]中详细介绍了多层平动剪切单元技术的实验装置细节,对相关的实验结果进行了详细讨论。

3 空间环境扩散实验进展

前面介绍了多种常用的测量金属熔体自扩散系数和互扩散系数的技术方法,也介绍了国内一些创新的金属熔体扩散系数测量的技术手段以及近期国内金属熔体扩散方面的研究进展。从中我们可以看出,制约金属熔体扩散研究进展的根本在于扩散系数测量精度不高,其中测量技术的局限性是一方面,地面实验条件的限制也是一个重要原因。地面环境下,扩散实验受到重力的影响,这产生的对流对实验结果有不可避免的影响。空间微重力条件就被人们视为理想的扩散系数测量条件,因为相较于地面状态,空间失重条件避免了重力对流对实验结果影响。国外学者对在空间微重力环境下开展扩散系数测量的研究开始得比较早。20 世纪 70 年代开始,美国、欧洲、前苏联以及日本的研究者陆续在太空或者探空火箭等微重力实验条件下开展了相关工作。国内学者虽然有过相关的空间实验计划,但一直未能实施。

1973 年,美国学者 Ukanwa 等人在太空实验室做了第一次空间扩散系数测量实验^[42]。他们采用放射性元素示踪技术测量了⁶⁵Zn 的自扩散系数。由于实验条件(如温度不均匀等)所限,实验结果仍然受到对流的影响,但实验测得的成分分布曲线结果显示在太空环境下能够有效地消除对流影响。随后空间扩散系数测量实验陆续地展开。Reeds 等在阿波罗联盟计划中测量了液态铅中金的扩散系数^[43]。Minster 等在空间微重力条件下测量了液态铅中铜的扩散系数^[44]。由于这几次实验结果都显示受到

马拉高尼流的影响,所以也始终没有得到比较可靠的扩散实验数据。

在20世纪80到90年代,德国学者Frohberg等人在空间微重力环境下对金属熔体扩散系数做了更多的测量和仔细分析研究^[45-48]。他们分别完成了首次箭载空间实验任务(First SPACELAB Payload,下文简称FSLP)、德国一号实验任务(Deutschland-1,下文简称D1)和德国二号实验任务(Deutschland-2,下文简称D2),通过使用长管技术进行了一系列的金属熔体扩散系数测量实验。一般来讲,实验测量得到的有效的扩散值包含4个部分,分别是本征扩散、浮力对流造成的扩散、“壁效应”^[49]引起的扩散以及热传递引起的扩散,可以简单的写成公式(2)^[50]:

$$D_{\text{有效}} = D_{\text{本征}} + D_{\text{浮力}} + D_{\text{壁效应}} + D_{\text{热传递}} \quad (2)$$

通过Frohberg等的空间实验结果可知,在空间微重力环境等温扩散实验中,避免了扩散实验过程中的对流,不存在由浮力对流引起的扩散系数项 $D_{\text{浮力}}$ 和热传递引起的扩散系数项 $D_{\text{热传递}}$,只存在其他两部分,即 $D_{\text{本征}}$ 和 $D_{\text{壁效应}}$ 。上述的长管技术实验过程中通过选用不同直径的长毛细管进行扩散系数的测量,可以减小壁效应引起的扩散,从而得到精确的本征扩散系数。使用空间实验测得的金属熔体扩散数据,人们可以来检验不同的扩散理论。图7归纳总结了Frohberg等在空间环境下测得的不同金属熔体体系在不同温度下的扩散系数,从图中可以明显地得出空间环境下测得的扩散系数 D 与热力学温度的平方(T^2)呈线性依赖关系。

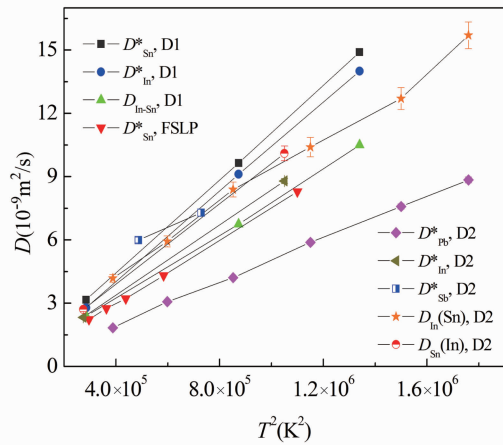


图7 Frohberg等在空间环境下测得的扩散系数 D 与热力学温度的平方(T^2)呈线性依赖关系

Fig.7 The measured diffusion coefficients under microgravity D showed as a function of T^2

Frohberg等在FSLP任务中的实验结果显示液态Sn的自扩散系数与热力学温度存在平方依赖关系:

$$D_{\text{Sn}}^* = A * T^2 \quad (3)$$

这就证实了Swalin提出的液体扩散的涨落理论^[51],其中, A 的值为 $7.45 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{s})$,是一个和原子间相互作用势有关的常数。这次空间实验结果使研究者得到一个令人很意外的结论,就是Sn的自扩散系数的温度依赖关系绝对不符合人们之前所理解的、液体扩散系数与温度之间的Arrhenius关系^[52]。Arrhenius关系中认为在液体扩散过程中存在离散的激活状态,而Swalin在液体扩散涨落理论中则认为金属熔体扩散过程中是不存在激活状态的,是由液体结构中热波动引起原子扩散的。FSLP任务的结果当然也不能证实Swalin理论的所有细节,但其中关于扩散是由热波动引起的这一基本思想还是正确的,取代了之前人们关于扩散激活能的认识。当然研究人员也不能根据这一次空间实验就确定式(3)中的平方依赖关系是金属熔体扩散中普遍成立的,还是仅仅只适合于液态Sn。后来的分子动力学模拟研究结果得出扩散系数与热力学温度的关系符合式(4)所示的幂律关系^[53]:

$$D = A * T^n, \quad (4)$$

式中 n 的取值为 $1.7 \sim 2.3$ 。式(4)或许能够描述液体扩散系数与热力学温度的关系,至少是普通的金属熔体自扩散系数与热力学温度的关系。研究者需要更多精确的扩散系数值来验证计算机模拟的结果,这就需要更进一步的空间实验。

FSLP任务中测量了液态Sn的自扩散系数,得到的自扩散系数符合温度的平方依赖关系。他们接下来在D1任务中测量了 $\text{Sn}_{80}\text{In}_{20}$ 金属熔体中的Sn和In的自扩散系数与互扩散系数,并检验了扩散系数对热力学温度的平方依赖关系。在空间实验中,金属扩散偶样品总长50 mm,在直径为2 mm的石墨毛细管中发生扩散,实验测量的温度范围是 $260 \sim 900^\circ\text{C}$,地面实验与空间微重力实验同时进行。由于地面实验过程中存在对流的影响,得到的扩散系数的值都比空间实验测量值大15%~30%。D1任务中得到的 $\text{Sn}_{80}\text{In}_{20}$ 金属熔体的互扩散系数 $D_{\text{In-Sn}}$ 和FSLP任务中液态Sn的自扩散系数一样符合温度的平方依赖关系:

$$D_{\text{In-Sn}} = A * T^2 \quad (5)$$

式中 A 的值为 $7.58 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{s})$ 。这个值与式(3)液态Sn自扩散系数测量中得到的 $7.45 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{s})$ 非常接近。实验得到的Sn和In的自扩散系数也很符合公式(3), A 的数值分别是 $8.97 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{s})$ 和 $8.03 \times 10^{-15} \text{ m}^2/(\text{K}^2 \cdot \text{s})$ 。前人用式(6)的Darken公式来描述二元金属熔体中互扩散系数与自扩散系数的关系^[54]:

$$D_{AB} = (X_A D_B + X_B D_A) m * S \quad (6)$$

其中, m 是热力学因子, X_A 、 X_B 分别是合金中成分 A 和成分 B 的摩尔分数。当时人们还不确定是否要引入一个在固体中存在的一个额外的修正系数 S (S 因子) 来描述金属熔体中的扩散行为。依公式(6)来看, 如果自扩散系数 D_A 和 D_B 都与热力学温度成平方依赖关系, $m * S$ 也是随温度变化的话, 那么互扩散系数 D_{AB} 就不可能符合温度的平方依赖关系。Frohberg 等在空间微重力环境下测量的 $\text{Sn}_{80}\text{In}_{20}$ 合金中的互扩散系数和自扩散系数都能描述成热力学温度的平方依赖关系, 这样得出公式(6)中 $m * S$ 的值是常数 0.81。在 In-Sn 体系中得到的公式(4)中的指数 n 的值是 1.95 ~ 2.05, 与之前模拟得出的结果不一致。这是因为在分子动力学模拟中, 模拟的原子总数只有 1000 到 6000 个, 这可能不足以完全描述真实的金属熔体状况, 所以公式(4)中得到的指数 n 的数值 1.7 ~ 2.3 也不精确。空间环境下互扩散系数测量实验的另一个目的是验证能否在金属熔体中观察到 Kirkendall 效应^[55]。但是由于当时浓度分析的精度不高, 没有观察到非常明显的实验现象。

FSLP 任务和 D1 任务的空间扩散测量结果表明液态 Sn 的自扩散系数、液态 $\text{Sn}_{80}\text{In}_{20}$ 合金中的互扩散系数以及该合金中 Sn 和 In 的自扩散系数都符合热力学温度的平方依赖关系。这似乎证明了金属熔体扩散系数对温度的平方依赖关系是一个普遍的规律, 最少在所研究的金属熔体中还是适用的。另一方面也证明了金属 Sn 和 In 在物理性能上有很多类似之处。为了验证这种温度平方依赖关系是否适用于其他金属体系, Frohberg 等又在 D2 任务中进行了一系列的空间扩散系数测量实验。他们测量了金属熔体 Pb、In 和 Sb 的自扩散系数, 发现这 3 种金属的自扩散系数和 Sn 一样都符合热力学温度的平方依赖关系。他们也分别测量了在 In 金属熔体中 Sn 的杂质扩散系数 $D_{\text{Sn}}(\text{In})$ 和在 Sn 金属熔体中 In 的杂质扩散系数 $D_{\text{In}}(\text{Sn})$ 。实验结果显示金属 In 中 Sn 的杂质扩散系数能够很好得符合公式(3), 金属 Sn 中 In 的杂质扩散系数与热力学温度的关系不是纯粹的平方依赖关系, 多了一个常数 B :

$$D = A * T^2 + B \quad (7)$$

式中 B 的值是 $1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。这个值的意义还不确定, 也许是系统误差造成的, 也可能有某种物理意义, 这有待进一步的实验研究。

日本学者也在航天飞机和探空火箭上做了很多金属熔体扩散的实验。Itami 等研究者在探空火箭上分别测量了液态 Ge(1996)^[56] 和液态 Li(1997)^[57] 的自扩散系数。在 1996 年的同次任务中, Yoda 等研究者运用剪切单元技术测量了液态 Ge 自扩散系数^[58]。1998 年, 日本

研究人员在微重力科学一号实验室 (Microgravity Science Laboratory-1, 下文简称 MSL-1) 对空间环境下的扩散开展了系统的研究工作。Itami 等人测量了 Sn^{124} 的自扩散系数^[59], 其中使用长管技术在 627 ~ 1350 °C 温度范围内进行了 5 组测量实验, 另外使用剪切单元技术在 1350 °C 进行了两组测量实验。得到的扩散系数与温度的 1.81 次方成依赖关系, 这与 Frohberg 等得到的扩散系数与温度的平方依赖关系明显不同。Yoda 等在 MSL-1 任务中使用了更为精致的剪切单元技术^[59], 提高了该技术在长时间的空间环境实验中的稳定性, 并对 Sn 自扩散系数进行了测量, 与 Itami 等在 MSL-1 任务中采用长管技术测得的结果吻合较好。

然而前述的空间实验研究中并没有考虑到空间实验平台上存在的由空间飞行器振动或者 g 跳引起的瞬时加速度对扩散实验测量结果的影响。考虑到空间平台的加速度的影响, Smith 等于 1996 ~ 1998 年在前苏联及其后的俄罗斯“和平号”(MIR)空间站上进行了一系列的空间扩散系数测量实验^[50,60-62]。图 8 总结了 Smith 等人分别在 MIR 空间站上和地面环境下测得的扩散系数值, 其中在空间环境下测量的 3 个二元合金体系 (Pb-1wt% Au, Pb-1wt% Ag, Pb-1wt% Sb) 的杂质扩散系数都比地面环境下测得的小, 而且空间微重力下测得的扩散系数值都与热力学温度呈线性依赖关系。

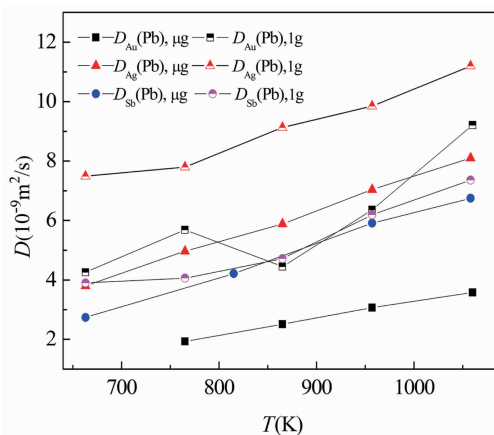


图 8 Smith 等分别在 MIR 空间站和地面环境下测得的扩散系数值 D 与热力学温度 T 呈线性依赖关系

Fig. 8 Diffusion coefficients D on MIR and the ground measured by Smith *et al.* showed as a function of T

Smith 等在 MIR 上进行空间扩散测量实验使用了加拿大航天局的微重力隔离装置 MIM (Microgravity Isolation Mount)。该装置使得 MIR 空间扩散测量可以在 3 种模式下进行: 锁存模式 (存在瞬时加速度); 隔离模式 (能

够避免飞行器振动的影响,减小瞬时加速度);强制模式(对实验环境强加一定频率的振动,观察对扩散的影响)。实验结果显示,隔离模式测得的扩散系数明显低于锁存模式下有瞬时加速度时的得到的值,而且通过在隔离模式中强加0.1赫兹的震动,也能够使扩散系数增大。这就表明空间扩散测量实验平台中瞬时加速度的存在能够产生对流,从而使得测量值变大。Smith等在MIR中测量了一系列二元金属熔体扩散系数。他们在MIR中运用微重力隔离装置,减小了空间瞬时加速度对扩散测量的干扰,得到的结果显示扩散系数与温度呈线性依赖关系。这是在前人空间研究熔体扩散的基础上又一大突破性成果。为了验证这一发现,2000年Munejiri等运用分子动力学模拟研究了液态Sn在不同温度下的自扩散系数,与中子散射测量的结果很好吻合,研究显示扩散系数确实与温度呈线性依赖关系^[63]。在MIR上的空间长管技术测量结果再次证实空间微重力环境下测量得到的扩散系数结果明显低于地面上测得的结果。实验结果也表明相比于Frohberg等的空间实验,Smith等在MIR空间站上进行的金属熔体扩散测量实验对空间实验平台的振动更为敏感。不幸的是,由于1997年MIR出现事故,使得两个研究组的工作不能同时在MIM系统中进行。

结合之前的实验结果来看,扩散系数与热力学温度的依赖关系也是随着实验测量条件不同而变化:在地面实验中,测量得到的扩散系数值与热力学温度符合的是Arrhenius关系;在空间微重力条件下,扩散系数与热力学温度的平方呈线性依赖关系;在空间微重力条件下,并且减小空间实验平台瞬时加速度的影响,测得的扩散系数与热力学温度呈线性依赖关系。其中在扩散偶成分为Pb-PbAu(Au的质量分数为1%)的合金体系中,隔离模式下测量得到的扩散系数值相比于锁存模式(存在瞬时加速度影响)下测得的值下降了将近50%。当在隔离模式中强加振幅为8mm、频率为0.1Hz的震动时,测量得到的扩散系数值是隔离模式下的两倍。由此可以看出,Frohberg等在空间微重力环境下的测量实验虽然已经大大减小了浮力对流对扩散的影响,测量得到的扩散系数值与热力学温度的平方呈线性依赖关系,但是结果依然受到空间实验平台瞬时加速度的影响。

然而,Smith等在得出以上结论时拥有的空间实验数据不是很多,后续很多的在MIR空间站上的扩散工作陆续发表。也有研究者对Smith等人的结果持怀疑态度,其中苏联学者Shirkhanzaden就认为他们在MIR空间站上所测得的金属熔体扩散实验数据不可靠^[64]。他认为Smith等人的结论主要有三个方面的问题:第一,

当把所有在MIR空间站上采用隔离模式测量得到的扩散数据考虑在内的话,扩散系数与温度的线性依赖关系是不成立的。扩散系数与温度的线性依赖关系是基于之前少数几个低浓度合金体系的测量结果,而且数据也相对较少;第二,隔离模式下重复测得的扩散系数相差较大,这说明测量的扩散系数也不精确;第三,隔离模式下测量的扩散系数并不是始终比相应的存在瞬时加速度影响的实验测量值小,有时反而更大。他认为这是因为空间实验还存在很多其他干扰因素,这些因素可能比瞬时加速度对实验结果影响更大,比如实验装置的加热方式不精确、实验温度测量不准确和扩散时间的测定不科学、溶质浓度曲线的非原位分析测量造成的误差等等。这些因素与瞬时加速度无关,但在MIR空间站实验中又确实存在。这些问题需要进一步的地面和空间实验研究来解决。

Griesche等在FOTON 12任务中使用剪切单元技术来测量金属熔体的扩散系数,这次测量任务中测量了Al-Ni二元和Sn-Bi-In三元合金体系中的扩散^[65,66]。他们实验时设置了4个相同条件的扩散偶。在Al-Ni二元合金的测量中实验测量得到的4条Ni原子的浓度分布曲线基本是一致的,拟合结果得出在969K下测得Ni的扩散系数为 $3.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。在Sn-Bi-In三元合金的测量中,由于实验过程中出现了问题,只能够从其中一条扩散偶的浓度曲线解得扩散系数,测得的574K的Bi和In的扩散系数分别为 $2.25 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $2.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。考虑到所有可能的误差,如实验过程中的温度测定的误差、扩散时间测定误差、残余重力造成的对流传输、石墨膨胀以及初始剪切造成的对流对实验结果的影响、实验结果分析中高斯误差函数拟合以及成分测量偏差对结果的影响,他们认为这次空间实验得到的结果存在正负10%的误差。这个误差范围内虽然还不能精确地判定原子尺度的物质传输机制,但在材料研究过程中建模等领域(比如凝固过程)可以发挥非常重要的作用。有趣的是,空间测量的结果与在地面环境实验中强加磁场抑制对流的情况下测得的扩散系数非常吻合,但目前为止,强磁场和磁场强度梯度对原子扩散过程的影响机制还没有弄清楚。2005年,Suzuki等在俄罗斯FOTON-M2上进行了合金熔体的扩散实验^[67]。他们专门为此次空间实验设计了一套剪切单元装置。地面实验中也使用一套相同剪切单元装置,并通过在液体两端添加熔池系统提供压力以及设置稳定的密度分层来减小剪切对流和自由表面对实验的影响,以及通过改进实验装置等,可以有效地抑制浮力对流的影响,通过对得到的实验结果进行修正,可以得到较为精确的实验结果,与

空间微重力结果和磁场下测得的结果相差不大,表明这种方法在地面实验条件下也不失为一个好的选择。Suzuki 等在 FOTON-M2 任务中测量了液态合金(含有原子分数为 5% 的 Ga,且富含同位素 Pb^{207} 标记)在 903 K 纯 Pb 中的扩散系数。在这个体系中空间与地面测得的扩散系数吻合度较高,其中 Pb 在 PbGa_5 中的自扩散系数符合之前德国研究者在 D2 任务中测得的 Pb^{207} 在纯 Pb 中的扩散,这个结果似乎表明纯 Pb 中 5% Ga 的添加对 Pb 的自扩散没有影响。Griesche 等在 FOTON-M2 任务中用长管技术测量了在 873 K 与 1073 K 温度区间^[108] Pd, ^{65}Cu 和 ^{62}Ni 在 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 的自扩散系数,以及^[108] Pd 和 ^{62}Ni 在 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 的自扩散系数^[68]。研究结果显示在各个合金成分中元素之间的扩散系数值相差不大,而且扩散系数与温度的关系符合 MCT 理论 (Mode-Coupling Theory, 模型耦合理论)^[17]。Rosu-Pflumm 等人也在此次空间任务和地面实验中系统地研究了扩散实验过程中溶质马拉高尼流对测量结果的影响^[7]。实验选取了 3 组合金体系 Sn-Bi、Pb-Ag 和 Sn-In,这 3 个体系的金属熔体表面张力是递减的,能很好地观察表面张力对扩散系数的影响。结合地面实验,他们测量了 3 个体系在只有表面张力、三种不同表面条件(高压、低压、低压并增加自由表面)以及不同温度下的扩散系数。实验结果表明马拉高尼流造成的物质传输最高可达到单独扩散引起的物质扩散的 8 倍。他们提出了两种可能抑制马拉高尼流的方法:一是施加足够的表面压力来避免自由表面,从而抑制表面张力引起对流;二是考虑到温度对于液态合金的表面氧化层有影响,在低温时施加小的压力就可以抑制对流,而在高温时由于氧化层厚度减小则需要施加大的压力才能够抑制对流。从实验结果来看,他们觉得前人很多扩散系数测量的结果都需要进行严格的重新评估,这更突出了精确扩散系数测量的复杂性。

4 扩散系数的理论研究

4.1 经验公式

根据传统的扩散系数数据,在金属熔体中,当温度升高,扩散系数也随之增大,而且是以指数形式增长。人们总结出了金属熔体扩散系数 D 与温度 T 的依赖关系,即 Arrhenius 关系:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (8)$$

其中 D_0 是系统常数, Q 是系统扩散激活能, R 是摩尔气体常数。Arrhenius 关系广泛应用于一些简单的金属熔体。但在更宽的温度范围内得到的实验结果显示 Arrhenius 关系并不具有普遍性。为此,Swalin 提出不同的扩散模型来讨论扩散系数与温度之间的关系。Swalin 扩散

涨落理论中认为扩散过程中是不存在激活状态的,是由液体结构中热波动引起原子扩散的。

4.2 扩散系数与温度的平方依赖关系

在 FSLP、D1 和 D2 任务中的测量结果证实了 Swalin 理论的可靠性。他们在空间微重力环境下分别测量了 Pb、Sb 和 In 的自扩散系数以及 Sn 在溶剂 In 和 In 在溶剂 Sn 的杂质扩散系数,发现测得的扩散系数与温度并不是很好地符合 Arrhenius 关系,都近似呈平方依赖关系(如图 6 所示):

$$D = A * T^2 \quad (3)$$

其中 A 是常数,每个体系的 A 值不同。

但目前来讲,仅仅根据 Froberg 等人测量的若干体系的结果,没有一个简单的模型能够预测出精确的扩散系数与温度的平方依赖关系。人们发现必须要用复杂的模型来描述这种扩散现象。其中 Hicter 等人提出了式(9)以近似地描述扩散系数与温度的关系^[69]:

$$D = A * T + D_0 \exp(-H/K_b T) \quad (9)$$

在上述公式中扩散系数与温度的依赖关系是依据 Swalin 的波动理论和 Arrhenius 关系所要求的线性叠加来描述的。Froberg 等人测量的扩散数据能够很好得用公式(9)来描述。公式(9)仅在拟合 Pb 的自扩散系数时得到的结果比用简单的温度平方关系——公式(3)得到的值略小。公式(9)中第二项是 Arrhenius 关系公式,在后人的研究中发现这并不适用于所有金属熔体,所以公式(9)也没有普遍应用于描述金属熔体扩散系数与温度的关系。

4.3 扩散系数与温度的线性依赖关系

Smith 等在苏联空间站(MIR)上的研究结果显示当扩散实验过程避免了空间状态下瞬时加速度的影响时,扩散系数 D 与热力学温度 T 呈线性依赖关系(如图 7 所示),这之前 Froberg 等人在受到瞬时加速度影响时得到的扩散系数与温度呈平方依赖关系是截然不同的。扩散系数与温度呈线性依赖关系,这一结论被很多研究者所认同。Hildebrand 等人测量了非电解质液体 CCl_4 和 C_6H_6 的扩散系数,发现在所测的温度范围内的扩散系数值与热力学温度呈非常好的线性依赖关系^[70]。

5 结 语

综上所述,我们可以得知金属熔体扩散系数的地面测量技术已经取得了很大进展,但由于地面测量实验受到重力导致的浮力对流影响,测得的扩散系数不够精确。空间环境实验由于消除了重力因素的影响,能够测得更为精确的扩散系数值。但受制于空间实验条件和实验机会的限制,国际上在空间微重力环境下测量得到的较为精确和系统的扩散系数依然非常少。20 世纪 90 年

代,中科院物理所曾经开展了基于多层膜方法金属熔体的扩散研究。近年来中南大学杜勇教授课题组也开展了金属扩散方面的研究,并在多元合金体系扩散系数的计算方面有所进展^[71,72]。2011年以来,作者研究组开始着力于金属熔体扩散行为的研究,开发了两套用于测量扩散系数的方法,并在AlCu合金和Ce基金属体系中进行了系统性研究^[73]。在空间金属熔体扩散系数的测量上,中科院物理所在载人航天二期工程中虽有过相关的实验计划,但并没有付诸实施。总体而言,国内关于金属熔体扩散的研究开展得较少,可靠的扩散数据更是匮乏。这导致目前对金属熔体的微观质量传输机制的认识以及扩散理论的理解还很不足,远远落后于科学研究和工程应用的需要。我们知道可靠的扩散系数是设计金属材料 and 计算机模拟大型及重要复杂铸件成型所必需的参数。正是因为我国的材料成型等设计方面的能力缺乏,使得我国在这方面明显落后于欧洲和美国等国家,成为制约我国国防和重要工业的发展速度的主要因素之一。因此,对金属熔体输运性质和规律的研究,对于提升我国金属材料设计和铸造行业的技术水平具有基础性意义。金属熔体扩散研究如此重要,无论工业应用还是基本物理问题研究,都迫切需要获得标准的金属熔体的扩散数据和对扩散过程的研究。而空间原位可视化实验正是建立这种标准扩散的最理想途径。现阶段国家航空航天事业的飞速发展,使得空间环境下开展实验研究越来越成为可能,空间环境实验研究将会成为未来科学研究的重要组成部分。基于目前地面上最新的金属熔体扩散的测量技术——X射线成像技术以及自主设计的扩散系数测量手段,作者建议在空间(站)环境下建立基于X射线成像技术的原位金属熔体扩散测量平台。如果能够建成该可视化测量平台,它将是目前世界上最先进的金属熔体的扩散测量技术,目前空间站上尚未建立类似的高温熔体扩散测量系统。由于该平台能够结合空间微重力条件以及原位的可视化技术,因此预期获得最准确最可靠的熔体扩散研究成果。并通过和地面上的测量结果的对比,发现和去除真正影响扩散过程的干扰因素,包括气孔、对流、表面张力和重力效应等。通过这一平台的建立,先行测量和研究如AlCu和ZrCu这些有重要科学研究价值的合金体系中熔体化学扩散,探索其微观扩散机制以及重力和对流等因素对扩散行为的影响,基于准确的扩散系数的测量结果,能够获得可靠的扩散系数与温度及合金成分的依赖关系,以此来检验已有的扩散模型和扩散理论的正确性,并发展和完善人们对于金属熔体扩散机制的认识和理解。以期使用此先进平台获得原创性的微重力条件下的扩散行为特征和规律,建立科

学的扩散测量标准,推动我国在高温熔体扩散研究领域的迅速发展。

参考文献 References

- [1] Zhang B, Griesche A, Meyer A. *Physical Review Letters* [J], 2010, 104(3): 035902.
- [2] Geng Y, Zhu C, Zhang B. *AIP Advances* [J], 2014, 4(3): 037102.
- [3] Das S K, Horbach J, Koza M M, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2005, 86(1): 011918.
- [4] Griesche A, Zhang B, Horbach J, et al. *Defect and Diffusion Forum* [C]. Switzerland: Trans Tech Publications, 2009, 289: 705-710.
- [5] Uhida M, Watanabe Y, Matsumoto S, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2002, 312: 203-207.
- [6] Sequeira C. *Journal of Molecular Liquids* [J], 1999, 83(1): 119-129.
- [7] Roşu-Pflumm R, Wendl W, Müller-Vogt G, et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2009, 52(25): 6042-6049.
- [8] Komiya A, Maruyama S. *Experimental Thermal and Fluid Science* [J], 2006, 30(6): 535-543.
- [9] Meyer A, Kargl F. *International Journal of Microgravity Science Application* [J], 2013, 30: 30-35.
- [10] Horbach J, Das S K, Griesche A, et al. *Physical Review B* [J], 2007, 75(17): 174304.
- [11] Faupel F, Frank W, Macht M P, et al. *Reviews of Modern Physics* [J], 2003, 75(1): 237.
- [12] Griesche A, Kraatz K H, Frohberg G. *Review of Scientific Instruments* [J], 1998, 69(1): 315-316.
- [13] Suzuki S, Kraatz K H, Frohberg G, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2007, 353(32): 3300-3304.
- [14] Cahoon J, Jiao Y N, Tandon K, et al. *J Phase Equilib Diff* [J], 2006, 27(4): 325-332.
- [15] Suzuki S, Kraatz K H, Griesche A, et al. *Microgravity Science and Technology* [J], 2005, 16(1-4): 127-132.
- [16] Masaki T, Fukazawa T, Matsumoto S, et al. *Measurement Science and Technology* [J], 2005, 16(2): 327.
- [17] Meyer A. *Physical Review B* [J], 2002, 66(13): 134205.
- [18] Meyer A., Busch R., Schober H. *Physical Review Letters* [J], 1999, 83(24): 5027.
- [19] Mathiak G, Griesche A, Kraatz K. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 1996, 205: 412-416.
- [20] Zhong L X, Hu J L, Zhang B. *Applied Physics A* [J], 2017, 123(3): 176.
- [21] Ujihara T, Fujiwara K, Sazaki G, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2002, 241(3): 387-394.
- [22] Barrer R M. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 1964, 7(2): 280.
- [23] Ozelton M W, Swalin R A. *Philosophical Magazine* [J], 1968, 18(153): 441-451.
- [24] Larsson S, Broman L, Roxbergh C, et al. *Zeitschrift für Naturforschung A* [J], 1970, 25(10): 1472-1476.

- [25] Liu Y, Long Z Y, Wang H B, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2006, 55: 367–370.
- [26] Nachtrieb N H, Petit J. *Journal of Chemical Physics* [J], 1956, 24 (4): 746–750.
- [27] Petit J, Nachtrieb N H. *Journal of Chemical Physics* [J], 1956, 24 (5): 1027–1028.
- [28] Masaki T, Fukazawa T, Matsumoto S, *et al.* *Measurement Science and Technology* [J], 2005, 16(2): 327.
- [29] Barras R E, Walls H A, Hines A L. *Metallurgical and Materials Transactions B* [J], 1975, 6(2): 347–348.
- [30] Bruson A, Gerl M. *Physical Review B* [J], 1979, 19(12): 6123.
- [31] Müller-Vogt G, Kößler R. *Journal of Crystal Growth* [J], 1998, 186 (4): 511–519.
- [32] Bräuer P, Müller-Vogt G. *Journal of Crystal Growth* [J], 1998, 186 (4): 520–527.
- [33] Müller H, Müller-Vogt G. *Crystal Research and Technology* [J], 2003, 38(7–8): 707–715.
- [34] Garandet J P, Barat C, Duffar T. *Physical Review Letters* [J], 1995, 38(12): 2169–2174.
- [35] Barat C, Garandet J P. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 1996, 39(10): 2177–2182.
- [36] Ruiz X, Pallarés J. *Microgravity Science and Technology* [J], 2011, 23(2): 173–180.
- [37] Jalbert L B, Banish R M, Rosenberger F. *Physical Review E* [J], 1998, 57(2): 1727.
- [38] Banish R M, Jalbert L B. *Advances in Space Research* [J], 1999(24): 1311.
- [39] Kargl F, Sondermann E, Weis H, *et al.* *High Temperatures—High Pressures* [J], 2013, 42(1).
- [40] Zhao D Q, Wang W H, Zhuang Y X, *et al.* *Physica Status Solidi (a)* [J], 1999, 174(2): 337–342.
- [41] Zhu Chunao(朱纯傲), Geng Yongliang(耿永亮), Zhang Bo(张博). *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy* (中国科学: 物理学, 力学, 天文学) [J], 2012, 42(6): 619–630.
- [42] Ukanwa A O. *NASA-MSFC* [J], 1979, 427.
- [43] Reeds R E, Uehlhoff W, Adair H L. *NASA-SP412* [J], 1977, 1, 367.
- [44] Minster O, Vahlas C, Senillou C, *et al.* *Proceedings of 4th European Symposium on Material Science under Microgravity* [C]. Madrid, Spain; 1983.
- [45] Froberg G, Kraatz K H, Wever H. *ESA-SP* [J], 1979, 222: 263.
- [46] Froberg G, Kraatz K H. *Proceedings of International Conference on D-1 Results* [C]. 1986: 27.
- [47] Froberg G. *Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2, WPF/DLR* [J], 1995: 275.
- [48] Froberg G, Kraatz K H, Griesche A, *et al.* *Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2* [J], 1995: 288–294.
- [49] Malmejac Y, Froberg G. *Fluid Sciences and Materials Science in Space* [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1987: 159–190.
- [50] Smith R W, Zhu X, Tunnicliffe M C, *et al.* *Annals of the New York Academy of Science* [J], 2002, 974(1): 57–67.
- [51] Ozelton M W, Swalin R A. *Philosophical Magazine* [J], 1968, 18 (153): 441–451.
- [52] Cahoon J, Jiao Y, Tandon K, *et al.* *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* [J], 2006, 27(4): 325–332.
- [53] Griesche A, Macht M P, Suzuki S, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2007, 57(6): 477–480.
- [54] Darken L S. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* [J], 1948, 175: 184.
- [55] Kirkendall E O, Smigelskas A D. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* [J], 1947, 171: 130–142.
- [56] Itami T. *Journal of Japan Society of Microgravity Application* [J], 1997, 14: 323.
- [57] Itami T, Kaneko M, Fukazawa T. *Journal of Japan Society of Microgravity Application* [J], 1998, 15: 165.
- [58] Yoda S, *et al.* *Journal of Japan Society of Microgravity Application* [J], 1997, 14: 331.
- [59] Yoda S, Masaki T, Oda H. *Microgravity Science Laboratory (MSL-1) Final Report* [R]. NASA-CP-1998, 1998.
- [60] Smith R W, Zhu X, Tunnicliffe M C, *et al.* *ESA SP* [J], 2000, 454: 887–893.
- [61] Smith R W. *Results of Microgravity Experiments, Final Report, PW&GS File No* [R]. 9F007-4-6028/01-ST “Diffusion in Liquid”—QUELD Project 4-0028, Canadian Space Agency, 2000.
- [62] Smith R W. *Microgravity Science and Technology* [J], 1998, 78.
- [63] Munejiri S, Masaki T, Itami T. *Proceedings of Spacebound 2000* [J], 2000, 1.
- [64] Shirkhanzadeh M. *Acta Astronautica* [J], 2008, 62(4): 338–340.
- [65] Garandet J P, Mathiak G, Botton V, *et al.* *International Journal of Thermophysics* [J], 2004, 25(1): 249–272.
- [66] Garandet J P, Dusserre P, Praizey J P, *et al.* *Micrograv Space Station Utiliz* [J], 2000, 11(4): 29–34.
- [67] Suzuki S, Kraatz K H, Froberg G. *Microgravity Science and Technology* [J], 2006, 18(3–4): 82–85.
- [68] Griesche A, Macht M P, Suzuki S, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2007, 57(6): 477–480.
- [69] Hieter P, Durand F, Bonnier E. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* [J], 1971, 68(5): 809.
- [70] Hildebrand J H. *Science* [J], 1971, 174(4008): 490–493.
- [71] Du Y, Chang Y A, Huang B, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2003, 363(1): 140–151.
- [72] Zhang L, Du Y, Steinbach I, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2010, 58 (10): 3664–3675.
- [73] Wan Bo(宛波), Hu Jinliang(胡金亮), ZhongLangxiang(钟浪祥), *et al.* *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy* (中国科学: 物理学, 力学, 天文学) [J], 2015, 45(5): 056101.