

偏晶溶液相分离过程的实时观测研究^{*}

翟 薇 王 楠 魏炳波

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2006 年 8 月 12 日收到, 2006 年 10 月 26 日收到修改稿)

为了揭示自由落体条件下偏晶合金壳核组织的形成机制, 基于相似性原理设计了一种环形温度场, 对丁二腈-52.6mol% H₂O 偏晶溶液的相分离过程进行了实时观测. 发现在两个不混溶液相的分离过程中, 富水相液滴经历了“析出→迁移→凝并→聚集”运动过程, 最终形成以富水相为中心的两层壳核组织. 同时测定了液滴的运动速率, 并对 Marangoni 迁移速率进行了理论计算, 两者能够较好地符合. 由此证实了在偏晶溶液的相分离过程中, 第二液相主要是在温度梯度的驱动下产生 Marangoni 迁移. 这一实验直观地再现了落管无容器处理过程中液滴内部的相分离过程.

关键词: 相分离, 偏晶溶液, Marangoni 迁移, 微重力

PACC: 6470J, 6125M, 6810C, 6480J

1. 引 言

偏晶合金凝固是凝聚态物理领域研究的重要课题之一^[1-11]. 二元偏晶合金相图最显著的特点是存在液相不混溶区, 当温度降低到此区域时合金熔体将分离成两个互不相溶的液相. 由于这两个液相通常存在密度差, 所以在地面条件下重力引起的浮力对流使合金熔体发生分层现象^[1, 4]. 微重力环境能够有效地消除重力对流的影响, 然而在这种条件下偏晶合金凝固过程中通常形成壳核组织^[12, 13]. 这说明除了重力之外, 还存在其他因素影响两个液相的分离过程^[14, 15]. 如果第二液相在母液相中受到温度梯度和浓度梯度等物理因素的影响就有可能产生迁移而流动, 这种流动将直接影响相变过程中的热量和质量传输, 从而影响凝固组织特征. 但是, 由于金属的不透明性, 限制了人们对其相分离动态演化过程进行直接和连续的观测, 只能通过最终组织形态反推其相分离过程. 本文基于相似性原理设计实验, 采用透明溶液体系实时观测了偏晶溶液的相分离过程, 旨在揭示落管无容器处理条件下偏晶合金的相分离机制.

利用透明体系研究相变过程可以追溯到 20 世纪中叶. 1958 年, Jackson^[16]发现了一批透明有机晶

体, 通过实验观察证明可以利用它们研究金属凝固过程. 从此, 透明有机物模拟实验成为一种有效的凝固科学研究方法. 1981 年, Lemaignan 等^[17]用电子显微镜直接观察到 Al-Cu 共晶生长过程与有机物模拟惊人地一致, 进一步证明了有机物模拟的合理性.

本文以丁二腈 (SCN)-H₂O 透明偏晶溶液为研究对象, 设计了一个环形温度场, 实时观察记录该体系内部第二相液滴的迁移运动过程. 然后, 利用环形温度场与落管无容器处理过程中温度场的相似性, 分析了偏晶合金的相分离机制. 选择 SCN-H₂O 体系的原因如下: 首先, SCN-H₂O 为有机透明偏晶溶液, 其二元相图如图 1 所示, 图中 L 表示均一的溶液, 而 L_{SCN} 和 $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别表示富 SCN 液相和富 H₂O 液相. 该模拟体系的液-液相分离机制与偏晶合金相似, 故可以用它来观测偏晶体系的相分离过程. 其次, 液态 SCN 的密度为 0.988 g/cm³, 与水的密度非常接近, 从而能够最大限度地减少由密度引起的沉积和对流. 重力效应的减弱可以实现单独研究温度梯度驱动的相分离机制. 另外, SCN-H₂O 的相图上不混溶线接近室温, 其不混溶区最高点温度也仅为 330 K, 很容易进行温度控制, 实现两个液相的分离与互溶.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50121101, 50395105)和人事部留学归国人员科研择优项目资助的课题.

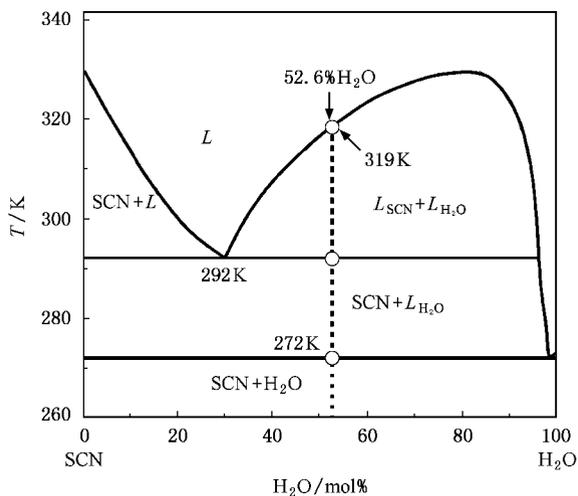


图1 SCN-52.6mol% H₂O 在平衡相图中的位置

2. 实验方法

实验在自行设计的环形容器中进行,容器外径为 45 mm,内径为 40 mm,高度为 30 mm. 环形容器内壁由圆形石英玻璃制成,而侧壁是导热性较好的紫铜材料.实验原理如图 2 所示,在环形容器内部形成中心温度高、边缘温度低的温度场,温度梯度方向由容器边缘沿径向指向中心.

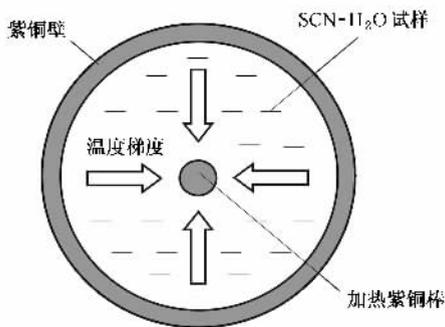


图2 实验原理示意图

实验以 SCN-52.6mol% H₂O 偏晶溶液为研究对象,该成分在图 1 中用箭头示出. SCN-52.6mol% H₂O 溶液由高纯 SCN(99.99%)和蒸馏水配制而成.实验过程中,利用电阻丝环绕紫铜棒对环形容器中心加热,并用 SPW 500 型智能控温仪使其温度保持在 308 K,同时利用外环水浴将边缘温度控制在 293 K. 配比好的溶液首先用热水浴加热至 330 K,使 SCN 和 H₂O 完全互溶.然后将试样沿环形容器外缘缓慢倒

入容器内部,同时开启 Nikon 4500 数码照相机对相分离过程进行实时动态记录,拍摄速率为每秒 15 帧.环形容器内部径向温度由均匀分布的 6 支 NiCr-NiSi 热电偶测定并通过 3066 型记录仪记录.相分离过程结束后,撤去中心加热铜棒,使试样自然冷却至环境温度 270 K.

3. 实验结果

从图 1 中可以看出,平衡条件下,温度为 319 K 时 SCN-52.6mol% H₂O 溶液发生两个液相的分离: $L \rightarrow L_{SCN} + L_{H_2O}$,不互溶区温度范围为 27 K.当温度降低到 292 K 时,发生偏晶转变 $L_{SCN} \rightarrow SCN + L_{H_2O}$.当温度继续降低至 272 K 时,凝固过程结束,最终产物是固态 SCN 和冰.

3.1. SCN-52.6mol% H₂O 溶液的相分离过程

混合均匀的试样沿铜环边缘缓慢倒入环形容器后,在边缘冷端立刻出现雾状浑浊,同时从母液相内不断析出大量大小不同的富水相液滴.这些液滴出现后,将沿径向向环形容器中心运动.图 3 为利用数码相机记录的 SCN-52.6mol% H₂O 溶液的相分离过程.从图 3(a)(b)(c)(d)可以看出,几个富水相液滴(图中圆圈内所示)随着时间的推移逐步向环形容器中心运动.此外,在富水相液滴的运动过程中,还发生大液滴吞并小液滴以及小液滴汇聚成大液滴的现象,最后富水相液滴在环形容器中心聚集.大约 2 min 后,相分离结束,此时取下中心加热铜棒,让其自然冷却至 270 K.最后形成的凝固组织是一个两层的壳核结构,如图 3(e)所示,边缘“壳”为 SCN 相,中心“核”为冰相.

3.2. 环形容器内部的温度分布

实验过程中,环形容器中心温度保持在 308 K,边缘温度为 293 K,差值为 15 K.实验测定出的径向温度分布如图 4 所示.从图 4 可以看出,径向温度场近似呈线性分布,平均温度梯度为 0.75 K/mm,这表明较小的温度梯度即可驱动富水相液滴的迁移.

3.3. 富水相液滴运动速率的测定

相分离过程可以根据图像记录的帧速测定出富水相液滴在整个运动过程中的平均速率.图 5 给出了半径不同的富水相液滴运动速率 v 的测定结果.

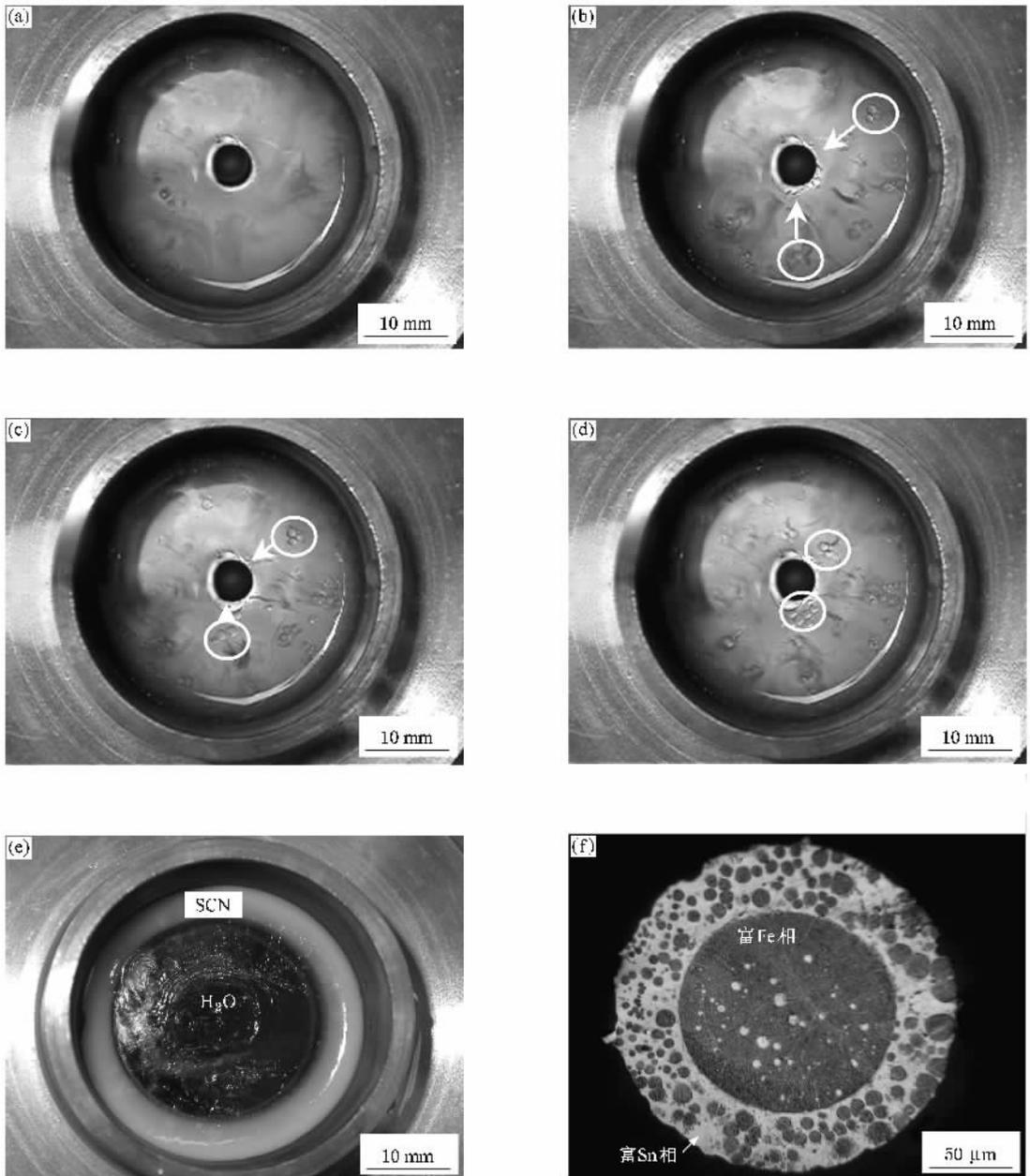


图3 SCN-52.6mol% H_2O 溶液的相分离过程 (a) $t=2\text{ s}$ (b) $t=12\text{ s}$ (c) $t=14\text{ s}$ (d) $t=16\text{ s}$ (e) 凝固组织形貌 (f) 落管无容器处理条件下 Fe-48mol% Sn 过偏晶合金的凝固组织形貌

从图5可以看出,富水相液滴的运动速率 V 随其半径 r 的增大而增大。

4. 分析与讨论

4.1. Marangoni 迁移速率的理论计算

实验过程中的温度梯度保持恒定,这将导致 SCN/ H_2O 界面张力梯度,从而驱动富水相液滴发生

Marangoni 迁移^[18]。为了定量分析富水相液滴的迁移速率,有必要计算 L_{SCN} 和 L_{H_2O} 的界面能。假定 SCN- H_2O 偏晶体系符合正规溶液模型,根据 Becker 界面能模型^[19],A 和 B 两种物质组成的合金液态界面能 $\sigma^{A/B}$ 可表示为

$$\sigma^{A/B} = \frac{z^* N^*}{z N_0} \Omega (C_B^I - C_B^{II}) \quad (1)$$

这里 N_0 为阿伏伽德罗常量; z 为原子配位数; z^* 为界面上前沿原子的交叉键数; $N^* = 1/(2\sqrt{3}r_0^2)$ 代表

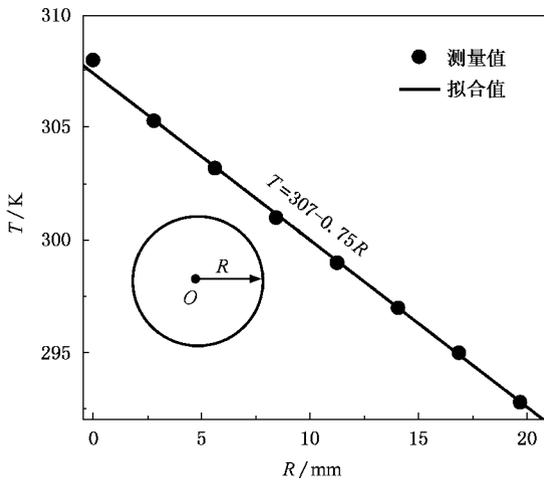


图 4 环形容器内部径向温度分布

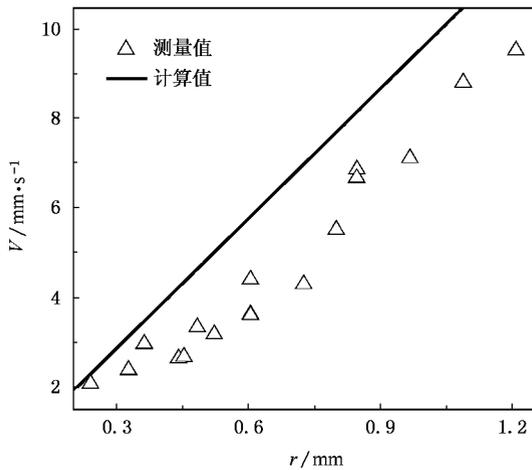


图 5 富水相液滴的运动速率随其半径的变化关系

单位界面上的前沿原子数, r_0 为原子半径; ($C_B^I - C_B^{II}$) 为亚稳溶解度区间, 可以根据相图确定; Ω^I 为 A-B 合金液相的相互作用参数, 其表达式为

$$\Omega^I = \frac{T_c R_0}{2C^*(1 - C^*)} \quad (2)$$

式中 R_0 为气体常数; T_c 和 C^* 分别为液相不混溶区最高点对应的温度和浓度. 利用上述模型和表 1 所列物性参数, 计算了 SCN-52.6mol% H_2O 溶液中 L_{SCN} 和 L_{H_2O} 的界面能随温度的变化关系, 结果如图 6 所示. 图 6 同时给出了界面能随温度的变化率. 从图 6 可以看出, 随着温度的降低两个液相的界面能增大.

Young 等^[21]研究表明, 当球形液滴与母液相之间存在由温度梯度引起的界面张力梯度时, 球形液滴将发生 Marangoni 迁移而向界面张力低的区域运

表 1 SCN- H_2O 溶液物性参数

物 性 参 数	取 值
不混溶间隙最高点温度 T_c/K	330
不混溶间隙最高点浓度 $C^*/mol\%$	82.7
原子半径 r_0/nm	0.2
原子配位数 z	12
界面前沿原子交叉键数 z^*	3
水的黏滞系数 $\mu_d/10^{-3} Pa \cdot s$	1.01
SCN 的黏滞系数 $\mu_m/10^{-3} Pa \cdot s$	2.60
水的热导率 $\kappa_d/W \cdot mK^{-1}$	0.0599
SCN 的热导率 $\kappa_m/W \cdot mK^{-1}$	0.223

注 SCN 的黏滞系数和热导率的值引自文献 [20].

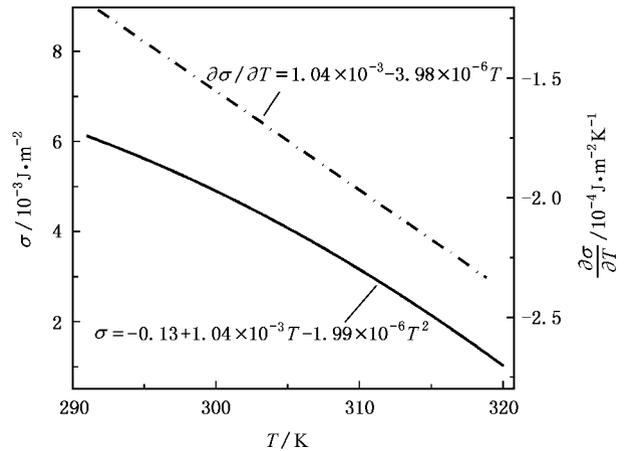


图 6 L_{SCN} 和 L_{H_2O} 的界面能随温度的变化关系

动. 稳定态的 Marangoni 迁移速率 V_{Ma} 由下式表示^[18]:

$$V_{Ma} = \frac{-2\kappa_m r}{(2\kappa_m + \kappa_d)(2\mu_m + 3\mu_d)} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

式中 r 为第二相液滴半径, κ_d 和 κ_m 分别为第二相液滴和母液相的热导率, μ_d 和 μ_m 分别为第二相液滴和母液相的黏滞系数, σ 为第二液相和母液相界面能, x 为第二相液滴运动距离. 本实验中, 要证实富水相液滴是在界面张力梯度下做 Marangoni 迁移, 就必须计算出液滴 Marangoni 迁移速率的理论值, 并与实验测定值进行比较. 由 (3) 式可知, Marangoni 迁移速率是温度梯度、界面能随温度的变化率和液滴半径的函数. 实验过程中温度梯度和富水相液滴半径范围是已知量. 对于界面能随温度的变化率, 由于温度范围较小, 为了简化计算取其平均温度 $T = 300 K$ 时的值. 由此计算出 V_{Ma} 的理论值随富水相液滴半径的变化关系如图 5 中实线所示. 从图 5 可以看

出,对于半径较小的富水相液滴理论值与测定值符合很好,随着富水相液滴半径的增大两者出现一定的偏离,但整体上实验值与理论值能够较好相符。因此,可以认为富水相液滴主要是在温度梯度的驱动下产生 Marangoni 迁移。实验值与理论值的差异应该是由于计算中采用的物性参数不确定性较大引起的。

4.2. 与落管实验的对比分析

本实验与落管无容器实验的条件相似。首先,环形容器内部中心温度高、边缘温度低,这与落管中下降液滴内部的温度梯度方向相同。其次,环形容器保证了溶液在相分离过程中温度场和浓度场呈空间对称分布,这与落管条件下相同。图 3(f)为落管条件下形成的 Fe-48mol% Sn 过偏晶合金两层壳核结构凝固组织,其中黑色相为富 Fe 相,白色相为富 Sn 相。对比图 3(e)和(f)不难发现,这两种凝固组织存在着很大的相似性。这进一步证实了本文实验是对落管中偏晶合金液滴相分离过程的近似再现。由此可见,在不同偏晶合金的相变过程中,第二相液相都经历了“析出→Marangoni 迁移→凝并→聚集”的运动过程。两种实验条件下,温度场和浓度场的空间对称性使最终的凝固组织均呈现良好的几何对称性。

本实验过程与落管无容器实验中偏晶合金液滴内部的相分离过程还存在一定的差异,主要表现在以下四个方面。

1) 第二相液滴大小不同。落管条件下由于自由下落的合金液滴很小,其内部发生相分离产生的第二相小液滴的直径分布在 5—10 μm 。而本实验中第二相液滴的直径范围为 500—2400 μm ,远大于落管中的第二相小液滴。

2) 第二相液滴运动时间及母液相内温度梯度不同。落管实验中液滴不但能够达到很高的过冷度而且冷却速率也极快,致使熔体通过不混溶区的时间极短,相应地第二相液滴运动的时间也短。同时,母液相内的温度梯度是不断变化的,这将引起同一

直径液滴的 Marangoni 迁移速率随时间的变化而变化。在本文实验中温度梯度保持恒定值,可以在较长时间范围内实现第二液相的近似匀速迁移过程。从这个角度看,所形成壳核结构的可能性应该比落管实验大。

3) 第二相液滴运动形式不同。落管处理方法综合体现了无容器、高真空及微重力过程。在落管无容器处理过程中,第二相液滴从空间三维方向向母液滴中心做 Marangoni 迁移的同时还做竖直方向的自由落体运动,并且没有容器壁的影响和重力产生的沉积与对流。本文实验中第二相液滴只能在容器的约束下向容器中心做 Marangoni 迁移。

5. 结 论

在自行设计的环形温度场内实现了对 SCN-52.6mol% H_2O 偏晶溶液相分离过程的实时观测与记录,所得主要结论如下:

1) SCN-52.6mol% H_2O 溶液的相分离过程中,富水相液滴经历了从母液相中析出→由边缘冷端向中心热端迁移→凝并长大→在中心聚集成核心的运动过程,最终形成了以富水相为中心的两层壳核组织。这与落管无容器处理条件下形成的偏晶合金凝固组织十分相似。

2) 实验测定的富水相液滴运动速率与理论计算的 Marangoni 迁移速率能够较好地符合。由此可以确定在偏晶合金的相分离过程中,温度梯度是第二相液滴发生迁移的主要驱动力。

3) 实验过程直观地展现了第二相液滴在凝固过程中的 Marangoni 运动,揭示了自由落体条件下温度场和浓度场的空间对称性是凝固组织呈现几何对称性的物理机制。

实验及分析过程中得到秦涛、罗炳池、姚文静和吕勇军等同事的帮助,在此一并致谢。

[1] Liu X R, Wang N, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 (in Chinese) 刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671

[2] Wang C, Wang T M 2003 *Chin. Phys.* **12** 315

[3] Cao C D 2006 *Chin. Phys.* **15** 872

[4] Beysesens D, Guenoun P, Perrot F 1988 *Phys. Rev. A* **38** 4173

[5] Tai K P, Dai X D, Liu B X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 184103

[6] Dalmaz J, Oughaddou H, Leandri C et al 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155424

[7] Wang N, Zhang J, Wei B B et al 2000 *Chin. Phys.* **9** 532

[8] Xu J F, Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 (in Chinese) 徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 **53** 1909

- [9] Tostmann H , Dimasi E , Shpyko O G *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4385
- [10] Colla T J , Urbassek H M , Nordland K *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **63** 104206
- [11] Tayagaki T , Tanaka K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2886
- [12] Wang C P , Liu X J , Ohnuma I *et al* 2002 *Science* **297** 990
- [13] Lu X Y , Cao C D , Wei B B 1999 *Acta Metal. Sin.* **12** 198
- [14] Conti M , Meerson B , Peleg A *et al* 2002 *Phys. Rev. E* **65** 046117
- [15] Zhao J Z , Gao L L , He J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 131905
- [16] Jackson K A 1958 *Liquid Metals and Solidification* (Cleveland : American Society for Metals) p174
- [17] Lemaignan C , Malmejac Y 1981 *J. Cryst. Growth* **53** 586
- [18] Marangoni C 1871 *Ann. Phys. Chem.* **143** 337
- [19] Becker R 1938 *Ann. Phys.* **32** 128
- [20] Schaefer R J , Glicksman M E 1975 *Phil. Mag.* **32** 725
- [21] Young N O , Goldstein J S , Block M J 1959 *J. Fluid Mech.* **6** 350

Direct observation of phase separation in binary monotectic solution *

Zhai Wei Wang Nan Wei Bing-Bo

(Department of Applied Physics , Northwestern Polytechnical University , Xi'an 710072 , China)

(Received 12 August 2006 ; revised manuscript received 26 October 2006)

Abstract

A horizontal annular temperature field has been designed on the basis of similarity principle to investigate the formation mechanism of core-shell microstructures of monotectic alloys during free fall. The phase separation process of transparent succinonitrile-52.6mol% H₂O monotectic solution was observed directly. The H₂O phase separated from the parent liquid at first , then moved to the center of the sample , and at last occupied the core part. The moving velocities of H₂O droplets were measured according to the photographic pictures , which are in good agreement with the theoretical prediction of Marangoni migration velocities. The experiment reproduced the liquid phase separation process of monotectic alloy under microgravity condition.

Keywords : phase separation , monotectic solution , Marangoni convection , microgravity

PACC : 6470J , 6125M , 6810C , 6480J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50121101 , 50395105) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars from Ministry of Human Resource ,China