

液态三元 Fe-Sn-Si/Ge 偏晶合金相分离过程的实验和模拟研究

吴宇昊 王伟丽 魏炳波

Experimental investigation and numerical simulation on liquid phase separation of ternary Fe-Sn-Si/Ge monotectic alloy

Wu Yu-Hao Wang Wei-Li Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 106402 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.106402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用破坏对称性的超导体人造原子制备  $\chi$  型四比特纠缠态

The  $\chi$ -type four-particle entangled state generated by using superconducting artificial atoms with broken symmetry

物理学报.2015, 64(18): 184207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184207>

腔光力学系统中的量子测量

Quantum measurement with cavity optomechanical systems

物理学报.2015, 64(16): 164211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.164211>

结构库中二能级原子与自发辐射场间的纠缠演化

Evolution of entanglement between a two-level atom and spontaneous emission field in structured reservoir

物理学报.2014, 63(12): 124201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.124201>

飞秒脉冲正交位相压缩光的产生

Generation of femtosecond pulsed quadrature phase squeezed light

物理学报.2013, 62(16): 164206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.164206>

N00N 态的 Wigner 函数及 N00N 态作为输入的量子干涉

Wigner function of N00N state and quantum interference with N00N state as input

物理学报.2013, 62(11): 114204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.114204>

# 液态三元 Fe-Sn-Si/Ge 偏晶合金相分离过程的实验和模拟研究\*

吴宇昊 王伟丽 魏炳波†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2016年1月19日收到; 2016年3月2日收到修改稿)

本文采用自由落体实验技术和格子玻尔兹曼计算方法研究了低重力条件下液态 Fe-Sn-Si/Ge 合金的相分离过程. 实验发现, 二种合金液滴在自由下落过程中均发生显著的液相分离, 形成了壳核和弥散组织. 当 Fe-Sn-Si 合金中的 Si 元素被等量的 Ge 元素替换后, 壳核组织中富 Fe 区和富 Sn 区的分布次序会发生反转. 计算表明, 在液相分离过程中冷却速率、Marangoni 对流和表面偏析对壳核构型的选择和弥散组织的形成起决定性作用.

**关键词:** 合金熔体, 微重力, 液相分离, 壳核结构

**PACS:** 64.70.D-, 81.05.Bx, 81.30.-t, 81.10.Mx

**DOI:** 10.7498/aps.65.106402

## 1 引言

近年来, 液态不混溶体系的相分离涉及第二液相的析出、粗化和迁移等相变动力学机理引起了广泛的关注<sup>[1-6]</sup>. 目前, 对于相分离的研究主要集中在高分子、胶体、聚合物和合金的微观组织形成与演变过程<sup>[7-9]</sup>. 其中, 对偏晶合金的液相分离和组织演变规律已经有了比较系统的研究<sup>[5,7]</sup>. 但由于合金的不透明性, 对相分离过程的研究主要是通过最终组织形态进行反向推测, 相分离的动力学机理仍然值得深入探讨, 尤其是低重力条件下相分离过程的研究有待进一步完善<sup>[5]</sup>.

落管中自由落体技术可以产生短时的无容器和低重力的状态<sup>[10]</sup>. 它为研究低重力条件下高温偏晶合金的相分离过程提供了有效的途径. 然而, 由于液态合金的不透明性以及下落速度较快, 很难对合金液滴的相分离过程进行实时观察<sup>[5]</sup>. 随着计算机科学与技术的发展, 数值计算<sup>[11-15]</sup>已经成为了分析相分离动力学机理的一种有效手段. 与相场方法(PFM)<sup>[5]</sup>相比, 格子玻尔兹曼方法

(LBM)<sup>[16,17]</sup>具有边界容易处理、计算效率高和本质并行等优点, 已在渗流、湍流、多相流和多孔介质流等领域得到了成功应用<sup>[18]</sup>. 但迄今为止, LBM 方法还不能直接用来模拟微重力条件下合金液滴的相分离过程.

本文采用落管无容器处理技术, 实现了液态三元 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 和 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 偏晶合金在自由落体条件下的液相分离与快速凝固. 研究了少量半导体元素掺杂对相分离形貌的影响, 而且探讨了液相分离过程中第二液相的迁移机理. 利用改进的 LBM 方法, 再现了壳核和弥散组织的演化过程, 并且对液相分离的动力学机理进行了深入分析.

## 2 实验技术和计算方法

### 2.1 自由落体实验

液态偏晶合金相分离过程的实验研究在 3 m 的落管中进行. 三元 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 和 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 母合金由高纯的金属 Fe(99.99%), Sn(99.99%), Si(99.99%) 和 Ge(99.99%) 在高频感应熔炼装置中

\* 国家自然科学基金(批准号: 51271150, 51371150, 51571163, 51327901)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

配制而成, 每个样品的质量约为 2.5 g. 实验开始之前, 把样品置入底部开有  $\phi 0.3$  mm 的喷嘴, 尺寸为  $\phi 16$  mm  $\times$  150 mm 的石英试管中, 然后将试管固定于落管的顶部, 抽真空到  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 后按体积比 3 : 1 向落管中反充高纯 He 气和 Ar 气至  $1.0 \times 10^5$  Pa. 利用高频感应熔炼装置把样品加热至熔点以上 200 K 后向石英试管中通入高压 He 气使液态合金雾化成微小液滴下落, 在下落过程中合金液滴的重力水平约为  $10^{-2}g_0$ — $10^{-1}g_0$ .

实验结束后, 将合金粒子分级镶嵌后抛光腐蚀, 所用腐蚀剂成分为 2 mL HF + 3 mL HNO<sub>3</sub> + 6 mL CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. 合金液滴的微观组织由 FEI Sirion 型扫描电子显微镜进行分析, 并利用 Oxford INCA Energy 3000 型能谱仪对合金的微区溶质分布进行测试, 三元 Fe-Sn-Si/Ge 偏晶合金的液相线温度由 WCT-1/2D 型差热分析仪测定.

## 2.2 格子玻尔兹曼模拟

本文将表面偏析和 Marangoni 对流的附加项引入到格子玻尔兹曼模型 (LBM) 的两相相互作用势 [16] 中, 以此来研究液态偏晶合金在自由下落过程中的液相分离. LBM 模型中两相粒子的演化方程为

$$f_i^j(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i^j(\mathbf{x}, t) = \Omega_i^j(\mathbf{x}, t), \quad (1)$$

$$\Omega_i^j(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau_j} \left[ f_i^j(\mathbf{x}, t) - f_{i(\text{eq})}^j(\mathbf{x}, t) \right], \quad (2)$$

$$j = 1, 2, \quad i = 0, 1, \dots, 8, \quad (3)$$

式中,  $j = 1$  和  $j = 2$  分别表示相分离过程中的 L<sub>1</sub> 液相和 L<sub>2</sub> 液相,  $\mathbf{e}_i$  为粒子在  $i$  方向的运动速度,  $\Delta t$  为时间步长,  $\tau_j$  为无量纲松弛时间,  $f_i^j(\mathbf{x}, t)$  为  $j$  相的粒子分布函数,  $f_{i(\text{eq})}^j(\mathbf{x}, t)$  为相应的平衡分布函数.

为了模拟液相分离, 不同液相之间的相互作用势 [16] 定义为:

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_{j\bar{j}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi^j(\mathbf{x}) \psi^{\bar{j}}(\mathbf{x}'), \quad (4)$$

$$\psi^\sigma = \rho_0 [1 - \exp(-\rho^\sigma / \rho_0)], \quad (5)$$

上式中  $G_{j\bar{j}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  为格林函数,  $\psi^j$  为 LBM 模型中的相互作用势,  $\rho_0$  和  $\rho_j$  分别是溶质的初始浓度和  $j$  相的实际浓度.

自由落体条件下液态合金的相分离会受到表面偏析和 Marangoni 对流的共同作用. 为了模拟合金液滴在下落过程中的液相分离, 表面偏析和

Marangoni 对流效应必须引入到两相相互作用势中, 新的相互作用势定义如下:

$$\psi^j(\mathbf{x}) = \psi^j(\mathbf{x}) + \xi \cdot \psi_S^j(\mathbf{x}) + \psi_T^j(\mathbf{x}), \quad (6)$$

$$\psi_S^j(\mathbf{x}) = H - Q \cdot \rho^j(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}_S}, \quad (7)$$

$$\psi_T^j(\mathbf{x}) = -\ln \left( \frac{\rho^j + \zeta}{\rho - \rho^j - \zeta} \right) \cdot T. \quad (8)$$

上式中  $\psi_S^j(\mathbf{x})$  和  $\psi_T^j(\mathbf{x})$  分别为表面偏析和 Marangoni 对流的附加项 [5]. 利用上述模型, 可以研究偏晶合金液滴在自由下落过程中的液相分离过程.

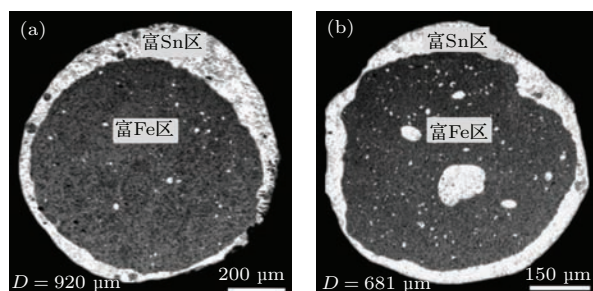


图1 Fe-Sn-Si 合金中富 Sn 相分布于表面的壳核组织 (a) 二层; (b) 三层

Fig. 1. The surface-aggregation of Sn-rich phase for Fe-Sn-Si alloy with core-shell structures: (a) Two layers; (b) three layers.

## 3 结果与讨论

### 3.1 微重力条件下液相分离的组织特征

自由落体条件下 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 和 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 偏晶合金液滴均表现出明显的液相分离特征, 形成了富 Fe 区和富 Sn 区. 其微观组织形貌主要表现为壳核和弥散两种组织, 如图 1—图 3 所示. 能谱分析表明, 灰色的相为富 Fe 相, 白色的相为富 Sn 相. 图 1 是三元 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 合金液滴中富 Sn 相分布于表面的壳核组织. 当液态 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 合金中的 Si 元素被等质量百分比的 Ge 元素取代后, Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 合金液滴的相分离组织形貌仍然为二层和三层壳核组织, 如图 2 所示. 与图 1 相比, 壳核组织中的富 Fe 区和富 Sn 区的分布次序完全相反. 虽然图 2 中大部分富 Sn 相聚集在液滴的中心位置, 但是仍然有少量的富 Sn 相会出现在液滴的表面. 在 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 合金液滴中发现了两种特征不同的弥散组织, 如图 3 所示. 在  $D = 1230$  μm 的合金液滴中富 Sn 相分布不均匀, 有明显向液滴中心汇聚的趋势, 而在  $D = 215$  μm 的合金液滴中富 Sn 相均匀弥散地分布在富 Fe 相基体上. 图 3(c) 的统计

结果显示, 图 3(b) 中富 Sn 相的平均尺寸明显小于图 3(a) 中富 Sn 相的平均尺寸. 从两种合金的液相分离组织可以看出, 相比于半导体 Si 元素掺杂, Ge 元素掺杂可以在很大程度上改变微重力条件下液相分离的组织形貌.

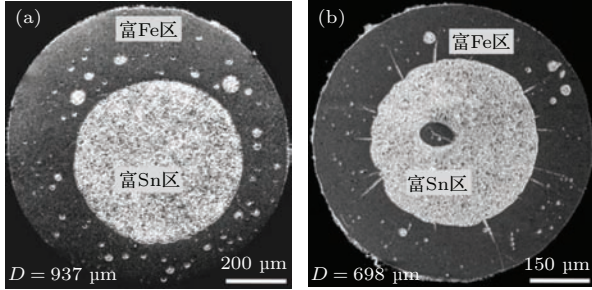


图 2 Fe-Sn-Ge 合金中富 Sn 相分布于中心的壳核组织 (a) 二层; (b) 三层  
Fig. 2. The center-aggregation of Sn-rich phase for Fe-Sn-Ge alloy with core-shell structures: (a) Two layers; (b) three layers.

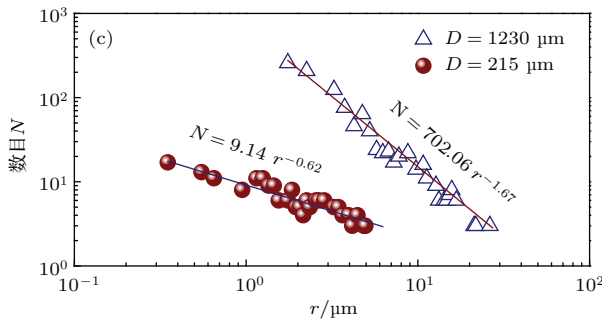
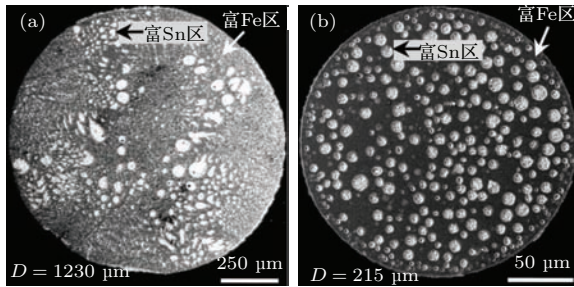


图 3 (网刊彩色) 富 Sn 相弥散分布的 Fe-Sn-Ge 合金 (a) 非均匀弥散; (b) 均匀弥散; (c) 富 Sn 相尺寸分布  
Fig. 3. (color online) The dispersion distribution of Sn-rich phase within Fe-Sn-Ge alloy: (a) Inhomogeneous dispersion; (b) homogeneous dispersion; (c) size distribution of Sn-rich phase.

### 3.2 合金液滴的温度场和形核动力学

由于自由落体实验中合金液滴的尺寸在微米量级, 很难在液滴下落过程中实时监测液滴的温度变化. 在充满 He 气和 Ar 气的环境中, 液滴的冷却速率主要依赖于液滴的尺寸. 合金液滴的冷却速率<sup>[10]</sup>可以表达为

$$R_c = \frac{6}{\rho_L C_{PL} D} [\varepsilon_h \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0)], \quad (9)$$

式中  $\rho_L$  为液滴的密度,  $C_{PL}$  为液态合金的比热,  $D$  为液滴的直径,  $\varepsilon_h$  为合金表面的热辐射系数,  $\sigma_{SB}$  为 Stefan-Boltzmann 常数,  $T$  为液滴下落过程中的温度,  $T_0$  为环境的温度,  $h$  为对流换热系数. 这里选择  $Fe_{62}Sn_{34}Ge_4$  合金为例来说明合金液滴的温度场和形核动力学. 根据文献<sup>[5]</sup>, 可以求得该合金的对流换热系数为  $h = 3.02 \times 10^5 \times D^{-0.85} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . 利用 (9) 式计算了液态  $Fe_{62}Sn_{34}Ge_4$  合金的冷却速率  $R_c$  随液滴直径  $D$  和过热度  $\Delta T_h$  的变化关系, 如图 4(a) 所示. 假设合金液滴的过热度  $\Delta T_h$  为 200 K, 在直径 215—1230  $\mu\text{m}$  的范围内,  $R_c$  从  $2.38 \times 10^4$  降至  $9.88 \times 10^2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . 另外, 合金液滴的过热度也会对液滴的冷却速率有一定的影响, 大的过热度有助于提高液滴的冷却速率.

大量研究表明, 液滴的尺寸越小, 液滴过冷度就越大. 当合金液滴获得一定的过冷度后会发生形核, 根据经典的形核理论<sup>[19]</sup>, 形核率为

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G)^2 k_B T} \cdot f(\theta)\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (10)$$

上式中,  $I_0$  是形核因子 ( $10^{41} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Delta G$  是 Gibbs 自由能变化,  $Q$  是扩散激活能,  $\theta$  是润湿角,  $f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$  是湿润角因子,  $\sigma$  是界面能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数.

根据能谱分析, 可以知道 Fe-Sn-Ge 合金液滴主要由  $\alpha\text{Fe}$  和 (Sn) 两个固溶体相组成. 为了分析  $Fe_{62}Sn_{34}Ge_4$  偏晶合金在相转变过程中的形核规律, 根据方程 (10) 对  $\alpha\text{Fe}$  和  $L_2(\text{Sn})$  的形核率随过冷度的变化规律进行计算.  $L_1$  液相与  $L_2(\text{Sn})$  液相之间的界面能  $\sigma_{L_1 L_2}$ <sup>[20]</sup> 和  $L_1$  液相与  $\alpha\text{Fe}$  相之间的界面能  $\sigma_{L_1 S}$ <sup>[21]</sup> 可以通过以下的理论模型进行估算:

$$\sigma_{L_1 L_2} = 2N_V \lambda k_B T_c \sigma_r, \quad (11)$$

$$\sigma_{L_1 S} = \alpha_M \Delta S_f T (V_m N_A^{-1})^{1/3}, \quad (12)$$

其中  $N_V$  是原子体积百分数,  $\lambda$  是原子间相互作用距离,  $T_c$  是分相温度的最大值,  $\sigma_r$  是约化的界面张力,  $\alpha_M$  是结构因子,  $\Delta S_f$  是熔化熵,  $N_A$  是阿伏加德罗常数,  $V_m$  是摩尔体积.

图 4(b) 所示为  $\alpha\text{Fe}$  和  $L_2(\text{Sn})$  相的形核率  $I$  随着过冷度  $\Delta T$  和湿润角因子  $f(\theta)$  的变化曲线. 显然, 均质形核的临界过冷度大于异质形核的临界过冷度. 当过冷度小于 500 K 时, 在相同的湿润角



因子下  $L_2(\text{Sn})$  相的形核率总是大于  $\alpha\text{Fe}$  相的形核率. 这说明  $L_2(\text{Sn})$  相总是优先从母相中形核, 进而发生粗化和长大, 凝固后的富 Sn 相会保持近球形. 图 2 和图 3 中的富 Sn 相呈球形颗粒验证了计算结果的正确性.

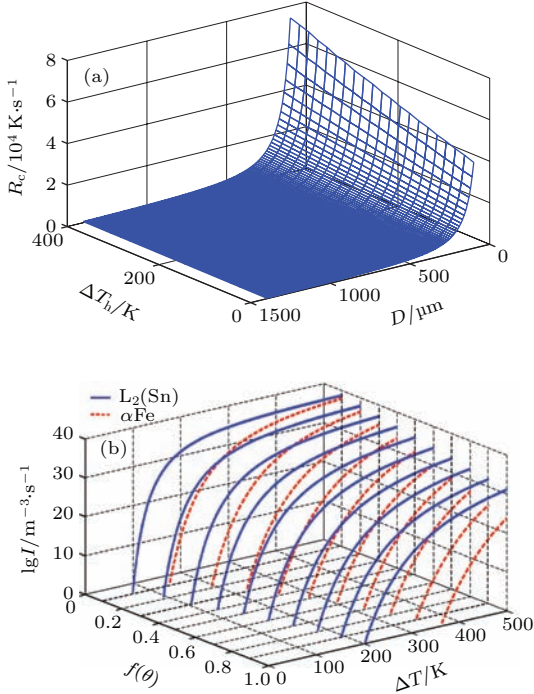


图 4 (网刊彩色) 液态 Fe-Sn-Ge 合金液滴的温度场和形核动力学 (a) 冷却速率; (b) 形核率  
Fig. 4. (color online) Temperature field and nucleation kinetic for liquid Fe-Sn-Ge alloy droplets: (a) Cooling rate; (b) nucleation rate.

### 3.3 液相分离过程中富 Sn 相的迁移机理

在液相分离过程中, 第二相微滴的迁移主要受到 Stokes 运动和 Marangoni 对流的控制. 在液态合金自由下落过程中, 短暂的微重力环境有可能将在常规条件下被 Stokes 运动掩盖的 Marangoni 对流效应凸显出来. 为了揭示微重力条件下相分离过程中第二相微滴的迁移机理, 选取  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  合金为研究对象, 计算并比较了不同低重力条件下液态合金中富 Sn 相微滴的 Stokes 运动速率和 Marangoni 迁移速率.

在相分离过程中, 第二相微滴的 Stokes 运动速率  $V_S$  [22] 和 Marangoni 迁移速率  $V_M$  [23] 可以由如下的方程来计算:

$$V_S = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot (\eta_2 + \eta_1) \cdot g}{\eta_1 \cdot (2\eta_1 + 3\eta_2)} \cdot r^2, \quad (13)$$

$$V_M = - \frac{2k_1 \nabla \sigma_t}{(2k_1 + k_2) (2\eta_1 + 3\eta_2)} \cdot r, \quad (14)$$

上式中  $\rho_1$  和  $\rho_2$  是基体相和分散相的密度,  $\eta_1$  和  $\eta_2$  是基体相和分散相的黏度,  $k_1$  和  $k_2$  是基体相和分散相的热导率,  $r$  是分散相微滴的半径,  $g$  为落管中的重力水平,  $g_0$  为地面重力加速度,  $\nabla \sigma_t$  是与时间相关的表面张力梯度. 在液相分离过程中, 不混溶液相的黏度、密度和热导率变化较小, 而合金液滴的重力水平和温度梯度在落管实验条件下变化相对较大. 因此, 相分离过程中第二相微滴的 Stokes 运动速率主要由液滴的重力水平和微滴半径来决定, 而其 Marangoni 迁移速率则主要由液滴的温度梯度和微滴半径来控制. 同时考虑到不同温度下合金物性参数的获取比较困难, 为了简化计算, 本文选取恒定的物性参数来估算第二相微滴的 Stokes 运动速率和 Marangoni 迁移速率 [10,12], 如表 1 所列.

根据方程 (13) 和 (14), 计算得到的富 Sn 相微滴的 Stokes 运动速率  $V_S$  和 Marangoni 迁移速率  $V_M$  随着液滴下落时间  $t$  的变化关系见图 5 (a). 从图中可以看出, 当富 Sn 相微滴的半径  $r$  保持一定时, 随着  $t$  的增大,  $V_M$  会增大而  $V_S$  保持不变. 当  $g = g_0$  时, 不论  $t$  如何增大,  $V_S$  始终大于  $V_M$ . 这意味着在地面重力条件下, 相分离过程中富 Sn 相微滴的运动主要受 Stokes 运动的控制, 而且这种影响会随着微滴半径的增大会逐渐增强. 在低重力条件下 ( $g = 10^{-2}g_0$ ),  $V_M$  有可能大于  $V_S$ . 这说明在低重力条件下富 Sn 相微滴的 Stokes 运动强度会减弱.

图 5 (b) 给出了  $V_M$  和  $V_S$  随着富 Sn 相微滴的半径  $r$  的变化关系. 显然,  $V_M$  和  $V_S$  都会随着  $r$  的增大而增大, 但二者增大速率明显不同. 在地面重力条件下,  $V_M$  和  $V_S$  随着  $r$  的变化曲线在  $r = r_d$  处有一个交点. 当  $r < r_d$  时,  $V_M > V_S$ ; 当  $r > r_d$  时,  $V_M < V_S$ . 这说明, 在自由下落过程中富 Sn 相微滴的运动是 Stokes 运动和 Marangoni 迁移共同作用的结果, 其运动状态不仅与合金液滴所处的低重力水平相关, 而且与富 Sn 相微滴本身的尺寸也有关. 但是考虑到落管中液滴处于低重力状态以及富 Sn 相微滴的半径一般较小, 在自由下落过程中  $V_M$  会始终大于  $V_S$ , 因此富 Sn 相微滴的运动主要受到 Marangoni 迁移的影响. 由于富 Fe 相的密度大于富 Sn 相的密度, 地面重力条件下相分离过程中富 Fe 液相会下沉而富 Sn 液相会上浮进而形成上下分层的宏观偏析组织. 图 1—图 3 中的富 Sn 相和富 Fe 相并没有出现上浮和下沉的迹象, 这说明图 5 的计算结果是合理的.

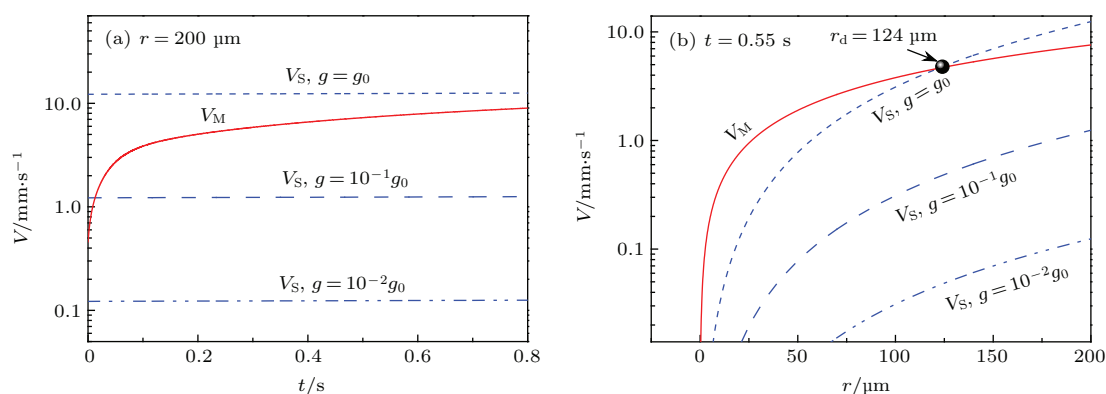


图5 (网刊彩色) 液态Fe-Sn-Ge合金中富Sn相微滴的Stokes运动速率 $V_S$ 和Marangoni迁移速率 $V_M$  (a)  $V_S$ 和 $V_M$ 与下落时间 $t$ 关系; (b)  $V_S$ 和 $V_M$ 与微滴半径 $r$ 关系

Fig. 5. (color online) The Stokes motion velocity  $V_S$  and Marangoni migration velocity  $V_M$  for Sn-rich globules in liquid Fe-Sn-Ge alloy: (a)  $V_S$  and  $V_M$  versus falling time  $t$ ; (b)  $V_S$  and  $V_M$  versus globule radius  $r$ .

表1 计算所用液态 $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$ 和 $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$ 合金的物性参数  
Table 1. Physical parameters of liquid  $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$  and  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  alloys used in the calculations.

物理量	符号/单位	$\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$	$\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$	数据出处
表面发射率	$\epsilon_k$	0.41	0.39	[24]
表面偏析参数1	$H$	0.38	0.00	本文
表面偏析参数2	$Q$	0.40	0.00	本文
富Fe相松弛时间	$\tau_1$	1.00	1.00	本文
富Sn相松弛时间	$\tau_2$	1.00	1.00	本文
相互作用强度系数	$G$	-1.20	-1.20	[16]
环境温度	$T_g/\text{K}$	293	293	本文
液相线温度	$T_L/\text{K}$	1558	1460	本文
液态合金比热	$C_{PL}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$	645.1	594.1	[24]
富Sn相热导率	$k_2/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	32.18	30.36	[24]
液态合金热导率	$k_m/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	33.65	31.79	[24]
富Sn相黏度	$\eta_2/\text{Pa}\cdot\text{s}$	$2.24 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-3}$	[24]
形核因子	$I_0/\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.00 \times 10^{41}$	$1.00 \times 10^{41}$	[19]
$\alpha\text{Fe}$ 熔化焓	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	$2.14 \times 10^9$	$2.14 \times 10^9$	[24]
母相的扩散系数	$D_L/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$2.18 \times 10^{-9}$	$1.24 \times 10^{-9}$	[24]
富Sn相的扩散系数	$D_2/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$4.79 \times 10^{-9}$	$3.05 \times 10^{-9}$	[24]

在Marangoni迁移的作用下,富Sn相微滴会向合金液滴的中心运动并形成富Sn相为核心的壳核组织.从图1和图2可以看出,富Sn相不仅会出现在液滴的内部,而且会在液滴表面聚集.这意味着还有其他因素会驱使富Sn相汇聚到液滴表面.为了降低体系的Gibbs表面自由能,在相分离过程中表面能较小的液相会向液滴的表面迁移并聚集.由于富Sn液相的表面自由能比富Fe液相的

低,如图6(a)所示,因此在相分离过程中富Sn液相也会向液滴表面迁移.

将等质量比3.84 wt.%的Si和Ge元素分别掺杂到二元 $\text{Fe}_{65}\text{Sn}_{35}$ 合金中,两种壳核组织中富Sn区和富Fe区的分布次序完全相反,如图1和图2所示.图6(b)给出了计算的液态Fe-Sn-Si/Ge合金中富Sn相和富Fe相的界面能温度系数随温度变化的关系.显然,Fe-Sn-Ge合金中不混溶液相的界面能

温度系数大于 Fe-Sn-Si 合金中不混溶液相的界面能温度系数. 由于 Marangoni 对流的强度随界面能温度系数的增大而增强, Fe-Sn-Ge 合金液滴中的 Marangoni 对流会显著加强. 另外, 少量 Ge 元素掺杂使得不混溶液相表面能之差明显减小, 如图 6 (a) 所示. 在这种情况下, Fe-Sn-Ge 合金液滴中富 Sn 相微滴会倾向于向合金液滴中心迁移. 若液相分离的时间较长, 富 Sn 相微滴可以迁移到液滴中心形成壳核组织. 否则, 相分离形貌会呈现弥散组织.

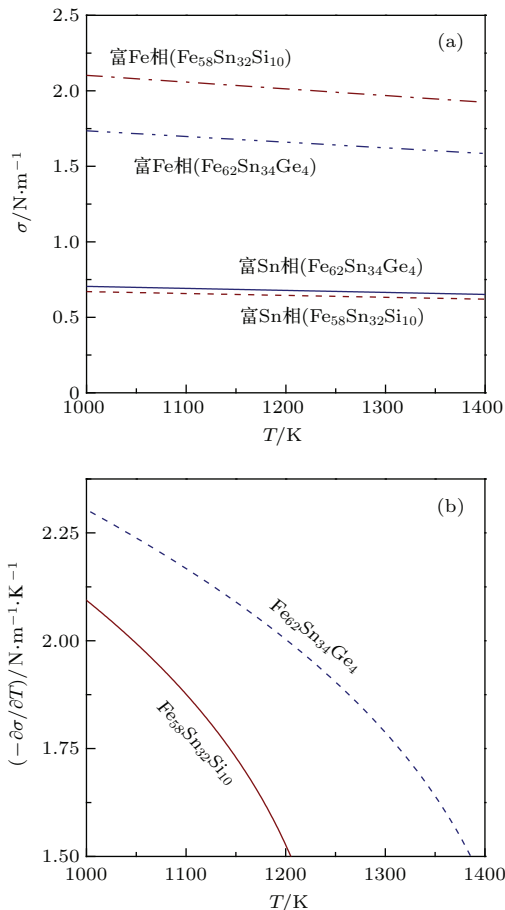


图 6 (网刊彩色) 液态 Fe-Sn-Si/Ge 合金中不混溶液相的表面能以及界面能温度系数 (a) 表面能; (b) 界面能温度系数

Fig. 6. (color online) The surface energies and the temperature coefficients of interfacial energy for immiscible liquid phases within liquid Fe-Sn-Si/Ge alloys: (a) Surface energy; (b) temperature coefficient of interfacial energy.

### 3.4 液相分离的格子玻尔兹曼模拟

为了探索液态偏晶合金在自由落体过程中的相分离动力学机理, 利用上述的格子玻尔兹曼模型模拟了三元 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 和 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 合金液滴的相分离过程, 如图 7 所示. 将计算区域划分为 250 × 250 的格子, 合金液滴的半径设定为 115, 计

算区域采用周期性边界条件. 模型中描述表面偏析和相互作用强度的参数为经验参数<sup>[5,16]</sup>, 其大小分别反映表面偏析和相互作用的强弱. 这些经验参数的取值如表 1 所列. Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 和 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 合金中的 Si 和 Ge 元素几乎全部固溶到富 Fe 相里. 为了计算简单, 在模拟过程中这两种三元合金可以近似当作伪二元合金 (Fe<sub>85</sub>Si<sub>15</sub>)<sub>68</sub>Sn<sub>32</sub> 和 (Fe<sub>94</sub>Ge<sub>6</sub>)<sub>66</sub>Sn<sub>34</sub> 来处理. 通过控制 LBM 模型中温度梯度和表面偏析参数的大小, 可以改变 Marangoni 对流和表面偏析的相对强弱, 以此来再现两类壳核构型的演化过程.

图 7 (a) 为模拟的 Fe<sub>58</sub>Sn<sub>32</sub>Si<sub>10</sub> 合金液滴的相分离过程. 当表面偏析的强度远大于 Marangoni 对流的强度时, 富 Sn 相微滴优先在合金液滴的表面形核并析出. 在合金液滴内部随后析出的富 Sn 相微滴会发生碰撞、凝并和 Ostwald 熟化. 随着演化时间的延长, 这些富 Sn 相微滴会通过溶质扩散方式持续地向合金液滴的表面迁移, 使得合金液滴表面形成一个明显的偏析层, 如图 7 (a-4) 所示. 在演化时间  $\tau = 70000$  时, 合金液滴内部大部分的富 Sn 液相均迁移到液滴的表面, 使得表面偏析层的厚度明显增加, 如图 7 (a-5) 所示. 最终形成了富 Sn 相分布于表面的壳核组织.

图 7 (b) 为模拟的 Fe<sub>62</sub>Sn<sub>34</sub>Ge<sub>4</sub> 合金液滴的相分离过程. 当表面偏析的强度远小于 Marangoni 对流的强度时, 富 Sn 相会呈现出完全相反分布特征. 由于合金液滴表面的温度低于液滴中心的温度, 因此合金液滴表面的过冷度大于合金液滴内部的过冷度. 富 Sn 液相依然优先在合金液滴表面附近形核并析出, 如图 7 (b-2) 所示. 由于富 Sn 相微滴在合金液滴中心的界面能最低, 在 Marangoni 对流的作用下这些微滴会向液滴中心汇聚, 并且形成富 Sn 相分布于中心的壳核组织, 如图 7 (b-5) 所示. 与图 7 (a-5) 中的壳核组织相比, 富 Sn 区和富 Fe 区的分布次序发生反转.

根据图 7 可知, 弥散组织的形成与相分离时间密切相关. 短的相分离时间有助于弥散组织的形成, 如图 7 (a-3) 和图 7 (b-3) 所示. 模拟得到的壳核和弥散组织与实验结果基本一致. 这说明改进后的 LBM 方法可以用来描述微重力条件下液相分离的动力学过程. 模拟结果显示, 微重力条件下 Marangoni 对流和表面偏析不仅对壳核结构的形成起着决定性作用, 而且二者的强弱对壳核构型的选择有重要影响.



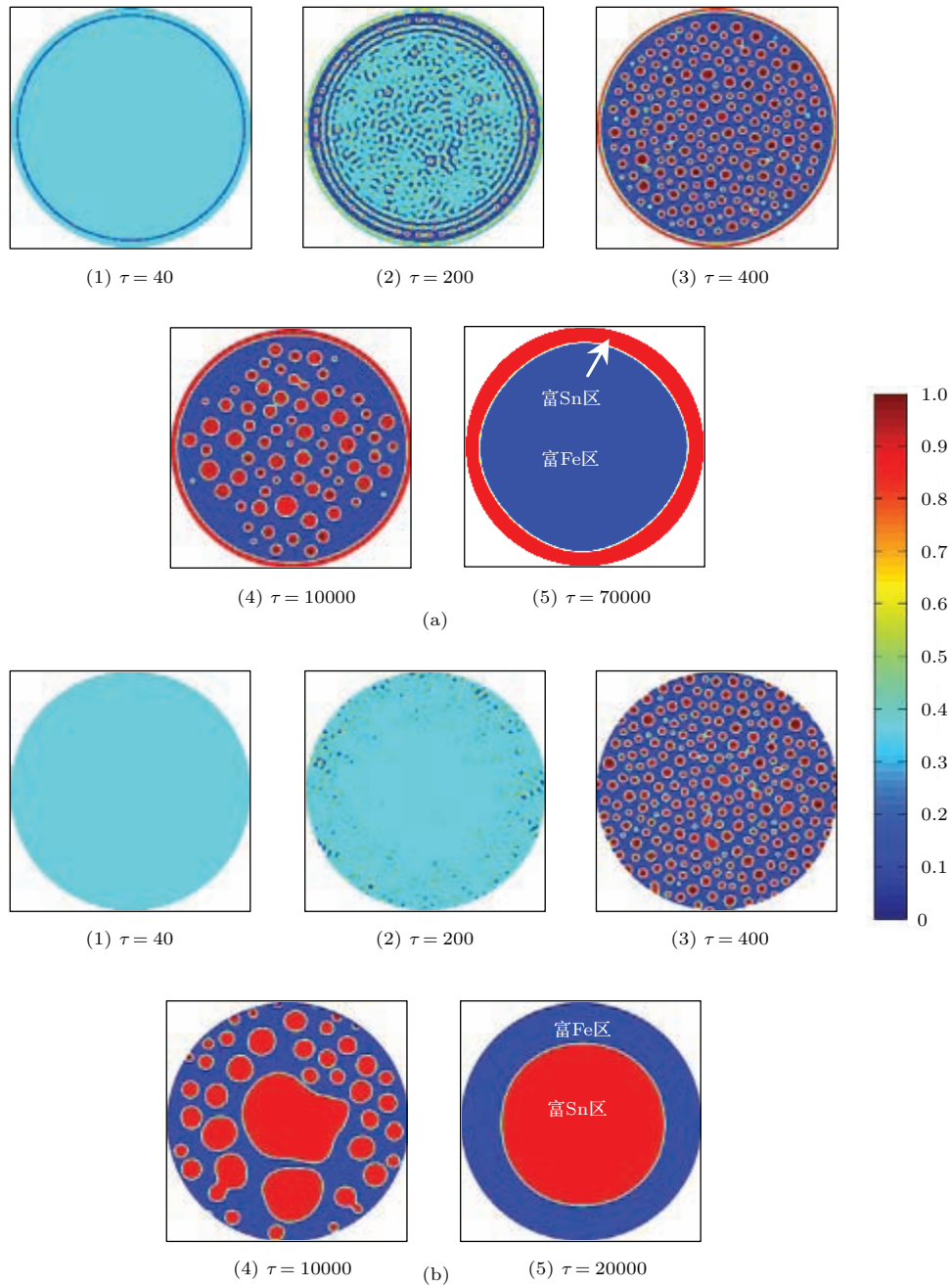


图7 (网刊彩色) 三元  $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$  和  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  合金液滴相分离过程的LBM模拟 (a)  $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$  合金液滴; (b)  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  合金液滴

Fig. 7. (color online) LBM simulations of liquid phase separation within ternary  $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$  and  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  alloy droplets: (a)  $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$  alloy droplet; (b)  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  alloy droplet.

## 4 结 论

本文研究了自由落体条件下液态 Fe-Sn-Si/Ge 偏晶合金的液相分离, 得到以下结论.

1) 液态 Fe-Sn-Si/Ge 偏晶合金在自由落体过程中均发生显著的液相分离, 其组织主要呈现壳核和弥散两种形貌. 当 Fe-Sn-Si 合金中的 Si 元素被等质量百分比的 Ge 元素替换后, 壳核组织的构型会发

生反转.  $\text{Fe}_{58}\text{Sn}_{32}\text{Si}_{10}$  合金液滴形成富 Sn 相分布于表面的壳核组织, 而  $\text{Fe}_{62}\text{Sn}_{34}\text{Ge}_4$  合金液滴则形成富 Sn 相分布于中心的壳核组织.

2) 微重力条件下液态 Fe-Sn-Si/Ge 偏晶合金相分离过程中富 Sn 相微滴的运动主要受到 Marangoni 迁移的控制. 合金液滴的冷却速率对富 Sn 相微滴最终的分布起决定性作用. 相比于半导体 Si 元素掺杂, 少量 Ge 元素掺杂可以大幅提高



富 Sn 相与富 Fe 相的界面能温度系数.

3) 弥散组织的形成与相分离时间密切相关, 短的相分离时间是形成弥散组织的必要条件. 微重力条件下 Marangoni 对流和表面偏析的强弱对壳核构型的选择有重要影响. 当 Marangoni 对流的强度远大于表面偏析的强度时, 富 Sn 相主要分布于液滴中心并形成“核”, 反之则形成“壳”.

实验和分析过程中得到杨尚京和秦修培等同事的有益帮助, 在此一并致谢.

## 参考文献

- [1] Delfino G, Squarcini A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 066101
- [2] Cui L M, Li J, Zhang Y, Zhao L, Deng H, Huang K Q, Li H K, Zheng D N 2014 *Chin. Phys. B* **23** 098501
- [3] Sabin J, Bailey A E, Espinosa G, Frisken B J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 195701
- [4] Prisk T R, Pantalei C, Kaiser H, Sokol P E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 075301
- [5] Wu Y H, Wang W L, Wei B 2015 *Comp. Mater. Sci.* **103** 179
- [6] Patel A J, Rappal T J, Balsara N P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 035702
- [7] Zhang X M, Wang W L, Ruan Y, Wei B 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 026401
- [8] Takahashi Y, Yamaoka K, Yamazaki Y, Miyazaki T, Fujiwara T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 071909
- [9] Roussel M, Talbot E, Pareige C, Nalini R P, Gourbilleau F, Pareige P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 203109
- [10] Yan N, Wang W L, Dai F P, Wei B B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 034602 (in Chinese) [闫娜, 王伟丽, 代富平, 魏炳波 2011 物理学报 **60** 034602]
- [11] Baruah S, Ganesh R, Avinash K 2015 *J. Chem. Phys.* **22** 082116
- [12] Luo B C, Liu X R, Wei B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 053523
- [13] Hatch H W, Mittal J, Shen V K 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 164901
- [14] Moucka F, Bratko D, Luzar A 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124705
- [15] Wang W L, Wu Y H, Li L H, Zhai W, Zhang X M, Wei B 2015 *Sci. Rep.* **5** 16335
- [16] Shan X, Chen H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1815
- [17] Jansen H P, Sotthewes K, Swigchem J V, Zandvliet H J W, Kooij E S 2013 *Phys. Rev. E* **88** 013008
- [18] Zhou F M, Sun D K, Zhu M F 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 3394 (in Chinese) [周丰茂, 孙东科, 朱鸣芳 2009 物理学报 **59** 3394]
- [19] Turnbull D 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 1022
- [20] Cahn J W, Hilliard J H 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 258
- [21] Spaepen F 1975 *Acta Metall.* **23** 729
- [22] Rogers J R, Davis R H 1990 *Metall. Trans. A* **21** 59
- [23] Young N O, Goldstein J S, Block M J 1959 *J. Fluid. Mech.* **6** 350
- [24] Smithells C J 1984 *Metals Reference Book* (6th Ed.) (London: Butterworth) pp10-16

# Experimental investigation and numerical simulation on liquid phase separation of ternary Fe-Sn-Si/Ge monotectic alloy\*

Wu Yu-Hao Wang Wei-Li Wei Bing-Bo<sup>†</sup>

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

( Received 19 January 2016; revised manuscript received 2 March 2016 )

## Abstract

The liquid phase separation of small Fe-Sn-Si/Ge alloy droplets under reduced-gravity condition is investigated experimentally by free fall technique and theoretically by lattice Boltzmann method. In the drop tube experiments, the Fe-Sn-Si/Ge monotectic alloys are heated by induction heating in an ultrahigh vacuum chamber and further overheated to 200 K above their liquid temperatures for a few seconds. Finally, the molten alloy melt is ejected out from the small orifice of a quartz tube by high pressure jetting gas of He and dispersed into numerous tiny droplets, which are rapidly solidified during free fall in a protecting He gas environment. These droplets benefit from the combined advantages of high undercooling, containerless state and rapid cooling, which can provide an efficient way to study the liquid phase separation of high-temperature alloys in microgravity. In order to efficiently reproduce the dynamic process of phase separation inside drop tube equipment, the effects of surface segregation and Marangoni convection are introduced into the interaction potential of different liquids within lattice Boltzmann theory. Based on this modified model, the dynamic mechanism of phase separation can be sufficiently analyzed and the phase separation patterns can be realistically simulated. Experimental results demonstrate that conspicuous liquid phase separations have taken place for both Fe-Sn-Si and Fe-Sn-Ge alloy droplets and the corresponding morphologies are mainly characterized by core-shell and dispersed structures. The phase separation process can be modulated by the third-element addition. As the Si element of Fe-Sn-Si alloy is replaced by the Ge element with the same fraction, the distribution order of Fe-rich and Sn-rich zones is reversed within core-shell structure. A core-shell structure composed of a Fe-rich core and a Sn-rich shell is frequently observed in Fe-Sn-Si alloy droplets whereas the Fe-Sn-Ge alloy droplets tend to form a core-shell structure consisting of a Sn-rich core and a Fe-rich shell. Theoretical calculations show that the droplet cooling rate is closely related to droplet size: a smaller alloy droplet has a higher cooling rate. The liquid  $L_2(\text{Sn})$  phase always nucleates preferentially and forms tiny globules prior to solid  $\alpha\text{Fe}$  phase. Stokes motion can be greatly weakened in this experiment and the Marangoni migration dominates the globule movement in the process of liquid phase separation. Furthermore, the intensity of Marangoni convection within Fe-Sn-Ge alloy droplets is significantly stronger than that inside Fe-Sn-Si alloy droplets. Numerical simulations reveal that the cooling rate, Marangoni convection and surface segregation play the important roles in determining the selection of core-shell configurations and the formation of dispersed structures. Ultrahigh cooling rate contributes to forming the dispersed structures. When the Marangoni convection proceeds more drastically than the surface segregation, the minor liquid phase with a smaller surface free energy migrates to droplet center and occupies the interior of droplet, otherwise most of the minor phases appear around the periphery of droplet.

**Keywords:** alloy melts, microgravity, phase separation, core-shell structure

**PACS:** 64.70.D-, 81.05.Bx, 81.30.-t, 81.10.Mx

**DOI:** 10.7498/aps.65.106402

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271150, 51371150, 51571163, 51327901).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [bbwei@nwpu.edu.cn](mailto:bbwei@nwpu.edu.cn)