

## 调幅分解及形核对相分离作用机理研究\*

任群 王楠<sup>†</sup> 张莉 王建元 郑亚萍 姚文静

(西北工业大学理学院空间应用物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

(2012年2月1日收到; 2012年4月1日收到修改稿)

以 SCN-30wt%H<sub>2</sub>O, SCN-50 wt%H<sub>2</sub>O 和 SCN-80 wt%H<sub>2</sub>O 三组透明体系, 在恒温场下实现了形核和调幅分解两种过程; 在此基础上, 施加温度梯度, 研究了第二相液滴的迁移运动规律. 结果表明, 相分离在临界成分体系以调幅分解方式进行, 在另外两种体系中以形核长大方式进行; 调幅分解与形核过程相比, 反应进行得更快, 液滴长大到同一尺寸所需时间仅为形核所需时间的 1/3—1/2. 且临界成分体系有更大的不混溶间隙, 所以第二相液滴具有更多迁移时间, 揭示了偏晶体系相分离过程中在临界成分处易获得壳-核组织的内在机理. 在单向温度场中, 测量了不同半径的液滴迁移速率, 并且与理论 Marangoni 迁移速率值作比较, 发现液滴迁移速率和 Marangoni 理论迁移速率符合较好. 说明了在较好地抑制自然对流条件下 Marangoni 迁移对于相分离过程起主要作用.

**关键词:** 相分离, 调幅分解, 形核, Marangoni 迁移

**PACS:** 64.75.Op, 64.75.-g, 64.60.Q-, 47.55.pf

## 1 引言

液-液不混溶区广泛存在于简单溶液体系、高分子体系及金属偏晶体系中. 液-液不混溶区内的相分离过程由两种机理所控制: 形核生长和调幅分解<sup>[1-4]</sup>. 从自由能角度上来讲, 前者是亚稳过程, 微小的扰动引起自由能的升高, 因此需要克服一定的能量势垒; 而后者是一不稳定过程, 微小的扰动会导致自由能的降低, 一旦开始, 随着两相成分差的增大, 自由能减小得更多, 因此会自发进行, 一相成分更低, 一相成分更高, 发生上坡扩散<sup>[1]</sup>. 从转变形貌上来讲<sup>[5-7]</sup>, 形核是新的液相从母液相中生成长大, 成分为最终平衡相, 由于液相之间不存在各向异性, 因此新相一般呈球形, 随着扩散的进行, 连续长大; 而调幅分解由于是自发过程, 扰动由原始成分开始, 最开始时, 由于两相成分在原始成分附近, 因此界面能差非常小, 呈网络状组织, 界面不明显, 由扩散过程所控制; 随着反应过程的进行, 两相成分差逐渐增大, 由于界面能的作用, 较小体系分数的相会变化成球形, 形貌和形核过程相似<sup>[8-10]</sup>. 由

于这一原因, 凝聚态物理领域一直认为在相变过程中, 这两种方式并无明显差别. 但是由于形核和调幅分解初期动力学过程并不相同, 因此有可能对相变过程的形态形成造成不同的影响. 近几年发现的金属偏晶体系在不混溶区内的相变组织形貌的多样相就可能与此有关<sup>[11-14]</sup>, 所以研究形核和调幅分解初期的动力学过程的不同对于理解后期形貌的变化就显得尤为重要.

已有的研究中, 对于调幅分解初期和后期的相区尺寸 (domain size) 随时间的变化关系做了大量研究, 表明从初期到后期, 动力学从扩散驱动转变为界面张力驱动, 相区尺寸  $l(t)$  对于时间  $t$  的函数从  $l(t) \propto t^{1/3}$  变化为  $l(t) \propto t^3$ . 另外, 对调幅分解后期长大形貌也做了一定的观察<sup>[8,9]</sup>. 而对调幅分解和形核对相分离过程作用机理方面却鲜有报道. 本文拟采用具有稳定不混溶区的偏晶透明体系, 选用不同的成分, 实现形核和调幅分解两种过程. 由于其具有透明性, 因此可以实时观测两种机理在初始阶段的不同. 在此基础上, 施加温度场, 观察后期第二相液滴在温度梯度条件下的迁移过程, 为揭示不混溶区的相分离机理提供依据.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50971104) 和西北工业大学研究生创业种子基金 (批准号: Z2011008) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: nan.wang@nwpu.edu.cn

本文以丁二腈 (SCN)-H<sub>2</sub>O 透明溶液为研究对象, 分别设计了恒温场和单向温度场. 对于恒温场中的实验, 选择 SCN-30 wt%H<sub>2</sub>O, SCN-50 wt%H<sub>2</sub>O 以及 SCN-80 wt%H<sub>2</sub>O 成分分别观测形核和调幅分解反应的现象以及反应速率快慢, 并对比了两种机理下液滴析出和长大的速率. 对于单向温度场实验, 选择 SCN-80 wt%H<sub>2</sub>O 成分, 测量整个反应区域温度梯度, 在温度变化线性部分测量不同半径的液滴迁移速率, 并且与 Marangoni 理论迁移速率<sup>[15]</sup>作比较. 选择 SCN-H<sub>2</sub>O 的原因<sup>[16,17]</sup>是: 首先, SCN-H<sub>2</sub>O 是具有稳定不混溶区的透明体系, 可以实现形核及调幅分解两种过程, 其相图如图 1 所示; 其次, 液态 SCN 密度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; 第三, SCN-H<sub>2</sub>O 的相图上不混溶线接近室温, 比较容易实现温度控制并且实现液相的分离和互溶; 第四, 该体系的相变行为和偏晶体系相类似, 因此研究这一体系的相分离过程有助于帮助揭示偏晶合金的相应凝固机理.

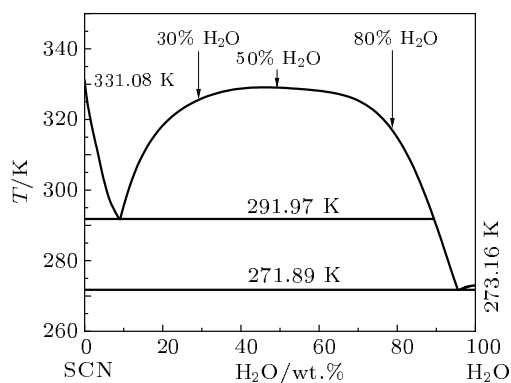


图 1 SCN-H<sub>2</sub>O 体系相图<sup>[16]</sup>

## 2 实验方法

### 2.1 恒温场反应

实验在自行设计的恒温场的矩形溶液装载区中进行, 其示意图如图 2 所示. 溶液装载区尺寸为 25 mm × 20 mm × 0.5 mm, 能够有效地减小对流的作用. 溶液装载区上下表面由载玻片制成, 矩形边缘由聚四氟乙烯填充封装. 恒温场中观察 SCN-H<sub>2</sub>O 体系在不混溶区某一恒定相变温度下的形核和调幅分解过程.

恒温实验中选择 SCN-30 wt%H<sub>2</sub>O, SCN-50 wt%H<sub>2</sub>O 和 SCN-80 wt%H<sub>2</sub>O 体系进行实验观

测. 溶液由高纯 SCN (99.99%) 和蒸馏水配制而成. 将配好的溶液用热水浴加热到 340 K 以上, 使 SCN-H<sub>2</sub>O 体系完全互溶, 然后使用注射器注入样品装载区, 封装样品, 待样品封装好后对其重新进行加热到完全互溶, 然后将样品置于恒温场中, 设定好温度待开始反应使用显微镜数码探头摄像直至反应结束.

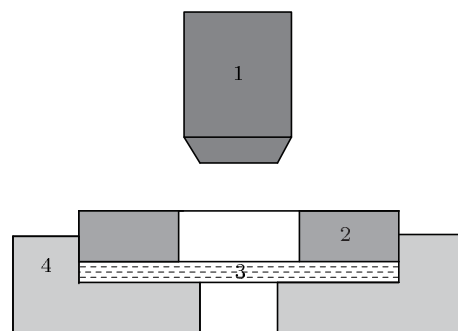


图 2 恒温实验装置示意图 (1 为显微镜镜头, 2 为环形工件紫铜盖, 3 为封装样品, 4 为恒温部件)

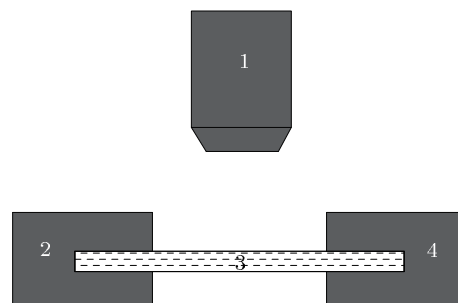


图 3 温度场实验装置示意图 (1 为显微镜镜头, 2 为低温端, 3 为样品, 4 为高温端)

### 2.2 单向温度场反应

实验在自行设计的单向温度场的矩形溶液装载区中进行, 样品的制作方法和恒温场中的样品制作方法相同. 实验示意图如图 3 所示, 在矩形溶液装载区内部形成一端高温, 一端低温的单向温度场, 温度梯度方向由低温端指向高温端.

实验选取了 SCN-80 wt%H<sub>2</sub>O 成分体系来观察实验现象.

## 3 实验结果

### 3.1 恒温条件下的相分离

选取 SCN-30 wt%H<sub>2</sub>O, SCN-50 wt%H<sub>2</sub>O 和 SCN-80 wt%H<sub>2</sub>O 三个成分体系在恒温场中进

行反应并观察实验现象. 温度分别设定为: SCN-30 wt% $H_2O$ : 326 K, SCN-50 wt% $H_2O$ :331 K,SCN-80 wt% $H_2O$ :315 K.

### 3.1.1 临界成分 (SCN-50 wt% $H_2O$ ) 相分离

SCN-50 wt% $H_2O$  体系在 331 K 开始发生反应, 以调幅分解形式发生反应, 析出富丁二腈相, 其新相不经过形核长大, 而是通过自发的成分涨落, 浓度的振幅不断增加. 如图 4 所示, 在反应刚开始时候, 整个区域出现网络状组织, 经过 3—7 s 网络状组织消失, 开始发生液滴球化过程, 生成液滴并且长大.

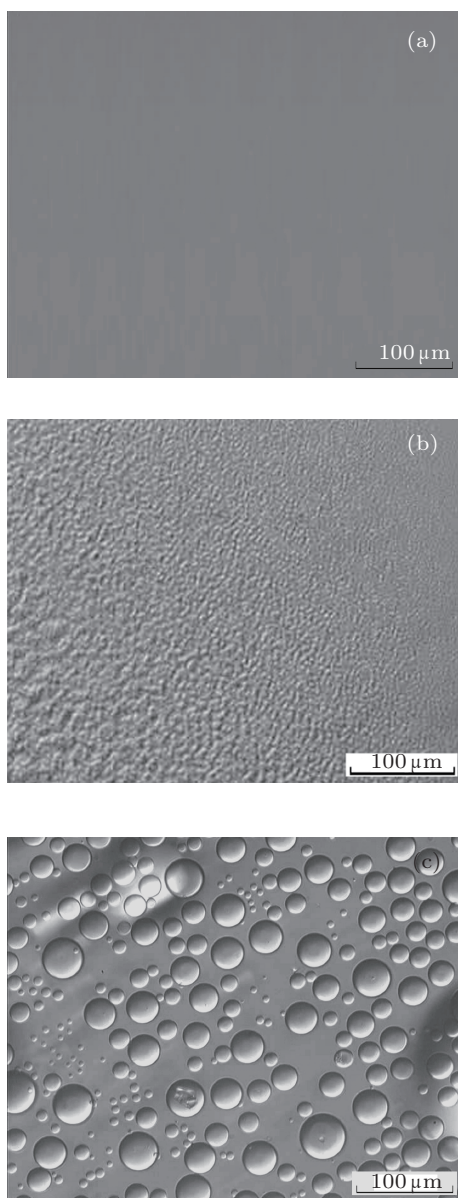


图 4 SCN-50 wt% $H_2O$  调幅分解不同时刻反应现象 (a) 0 s; (b) 2 s; (c) 150 s

### 3.1.2 SCN-30 wt% $H_2O$ 和 SCN-80 wt% $H_2O$ 成分体系的相分离

SCN-30 wt% $H_2O$  体系在 326 K 开始发生反应, SCN-80 wt% $H_2O$  体系在 315 K 开始发生反应, 二者以形核形式发生反应, 过程相同. SCN-30 wt% $H_2O$  体系析出富水相液滴, SCN-80 wt% $H_2O$  体系析出富丁二腈相液滴. 图 5 给出了 SCN-80 wt% $H_2O$  体系在不同时刻的分离组织. 可以看出, 在反应刚开始的时候形成较小的核, 然后随着反应的继续, 成核的半径不断长大, 最终长达到一定尺寸后不再长大.

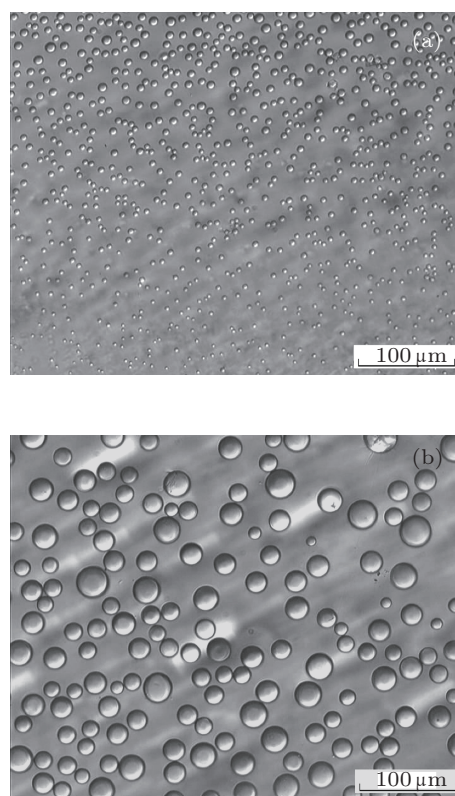


图 5 SCN-80 wt% $H_2O$  形核机理不同阶段反应现象 (a) 55 s; (b) 230 s

## 3.2 温度场下的相分离

选取 SCN-80 wt%  $H_2O$  体系在单向温度场中进行反应并进行观测. 温度分别设定为: 高温端 323 K, 低温端 293 K. 在开始反应开始后, 低温端开始形核, 液滴在低温端长大到一定尺寸后向高温端迁移, 如图 6 为液滴由低温端向高温端运动的过程, 图 6(a) 和 (b) 之间相差 0.80 s. 测量整个反应区域的温度梯度, 在反应开始 2 min 后, 整个区域的温度梯度趋于稳定, 这个时候记录下整个区域不同尺寸液滴的迁移, 并且计算液滴的迁移速率.

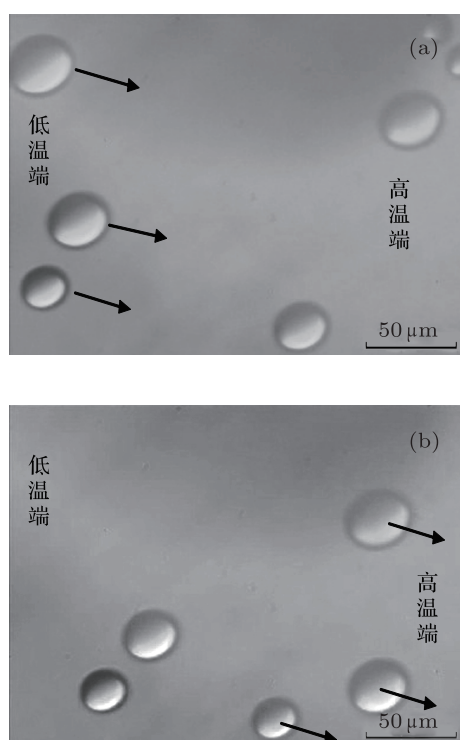


图6 液滴在温度梯度下迁移实验观测现象 (a)  $t$  时刻的液滴位置; (b)  $t + 0.80$  s 时刻的液滴位置

## 4 分析讨论

### 4.1 调幅分解和形核方式的比较

实验结果表明, 临界成分 SCN-50 wt% $H_2O$  体系以调幅分解方式形成液滴并且长大, 而 SCN-30 wt% $H_2O$  和 SCN-80 wt% $H_2O$  体系以形核方式进行. 为说明二者动力学过程的不同, 统计了三种体系形成相同尺寸液滴所需的时间, 如图 7 所示. 可以看到两种反应方式形成同尺寸液滴调幅分解所需时间较少, 仅为形核方式所需时间的 1/3—1/2. 调幅分解在开始反应的时候是以产生网络状组织开始, 迅速球化, 过程很快, 最终形成一定尺寸的液滴; 而形核方式在开始时候是以形成很小尺寸的核, 然后核慢慢长大, 最终形成一定尺寸的液滴.

在液-液相分离过程中, 不同成分具有不同的不混溶间隙并且第二相液滴只有长大到一定尺寸时才能发生 Marangoni 迁移. 假设各成分系在各自的不混溶区间隙内的时间分别为: SCN-50 wt% $H_2O$  为  $t_1$ , SCN-30 wt% $H_2O$  为  $t_2$ , SCN-80 wt% $H_2O$  为  $t_3$ , 则  $t_1 > t_2$  并且  $t_1 > t_3$  形成相同尺寸液滴的时间在三个体系中分别为: SCN-50 wt% $H_2O$  为  $t'_1$ , SCN-30 wt% $H_2O$  为  $t'_2$ , SCN-

80 wt% $H_2O$  为  $t'_3$ . 由于调幅分解形成同尺寸液滴所需时间较少,  $t'_1 < t'_2$  且  $t'_1 < t'_3$ , 所以  $t_1 - t'_1 > t_2 - t'_2$  且  $t_1 - t'_1 > t_3 - t'_3$ . 形成同尺寸液滴后, 调幅分解形式仍具有较形核方式更大的不混溶间隙. 于是临界成分有更多时间发生迁移, 在相同的 Marangoni 迁移速率下, 第二相液滴有更大的迁移位移, 从而迁移到高温端. 调幅分解与形核这种不同的特征可能会对最终的组织形貌有的影响. 近年来发现的壳核组织, 容易在临界成分处形成, 其机理有可能为该成分附近发生调幅分解.

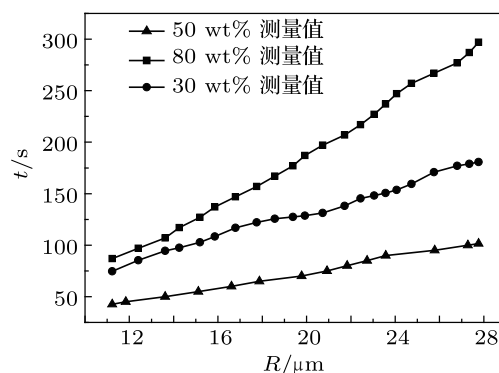


图7 调幅分解析出液滴与形核析出液滴长大到同一尺寸所需时间比较

### 4.2 液滴迁移速率与 Marangoni 理论迁移速率的比较

在单向温度实验过程中, 可以测量其不同部位的温度. 实验在不同位置以等距离间隔放置了几组热电偶, 以实时观测反应温度的变化. 文中的温度为测量液滴迁移时候的实时温度数值. 经过计算, 温度梯度为 1.08 K/mm. 图 8 所示为溶液装载区不同位置的温度变化情况. 这一温度梯度将驱动第二相液滴发生 Marangoni 迁移<sup>[15]</sup>. 为了定量分析第二相液滴迁移速率, 计算了  $L_{SCN}$  和  $L_{H_2O}$  的界面能. 假定 SCN- $H_2O$  体系符合正规溶液模型, 根据 Becker 界面能模型<sup>[18]</sup>, A 和 B 两种物质组成的合金液态界面能  $\sigma^{A/B}$  可表示为

$$\sigma^{A/B} = \frac{z^* N^*}{z N_0} \Omega^I (C_B^I - C_B^{II})^2, \quad (1)$$

这里的  $z$  为原子配位数;  $z^*$  为界面上前沿原子的交叉键数;  $N^* = 1/(2\sqrt{3}r_0^2)$  代表单位界面上的前沿原子数,  $r_0$  为原子半径;  $N_0$  为阿伏加德罗常量;  $(C_B^I - C_B^{II})$  为亚稳溶解度区间, 根据相图确定;  $\Omega^I$  为 A-B 合金液相的相互作用参数, 其表达式为

$$\Omega^I = \frac{T_0 R_0}{2C^*(1 - C^*)}, \quad (2)$$

式中  $R_0$  为气体常数;  $T_0$  和  $C^*$  分别为液相不混溶区最高点对应的温度和浓度. 结合 Becker 模型和表 1 中的物性参数, 计算了 SCN-80 wt% $H_2O$  体系中的界面能随温度变化的关系, 如图 9(a) 所示. 图 9(b) 所示为界面能随温度变化率. 可以看到随着温度的升高, 界面能逐渐降低, 界面能随温度的变化率也降低.

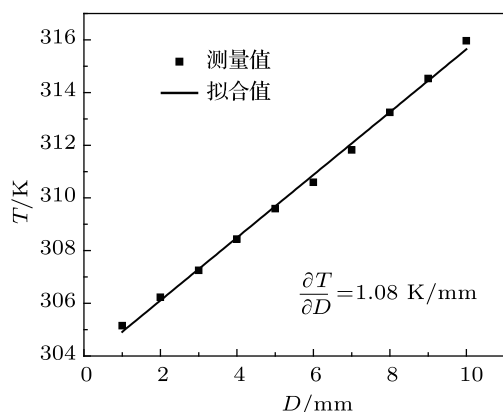


图 8 溶液装载区域不同位置温度的变化情况, 0 mm 为低温端, 随着距离向高温端延伸

表 1 SCN- $H_2O$  物性参数

物性参数	取值
$T_0/K$	330
$C^*/wt\%$	50
$r_0/nm$	0.2
$z$	12
$z^*$	3
$\mu_d/10^{-3} Pa \cdot s$	1.01
$\mu_m/10^{-3} Pa \cdot s$ [20]	2.60
$\kappa_d/W \cdot mK^{-1}$	0.0599
$\kappa_m/W \cdot mK^{-1}$ [20]	0.223

Young 等 [19] 研究表明, 当球形液滴与母液相之间存在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动. 稳定状态时 Marangoni 迁移速率理论值由下式给出 [15]:

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

式中  $r$  为第二相液滴半径,  $\mu_d$  和  $\mu_m$  分别为第二相液滴和母液相的黏滞系数,  $\kappa_d$  和  $\kappa_m$  分别为第二相液滴和母液相的热导率,  $\sigma$  为第二相液滴和母液相

之间的界面能.

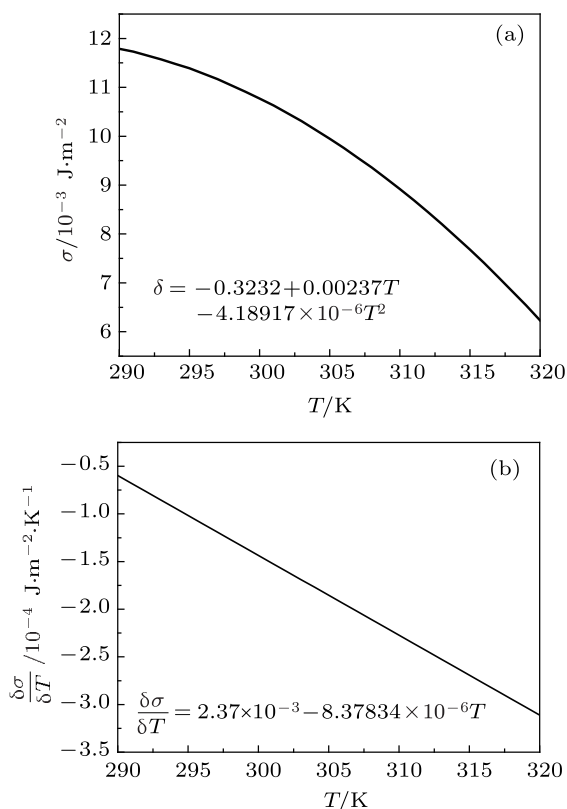


图 9 (a) 界面张力及 (b) 界面张力梯度随温度的变化

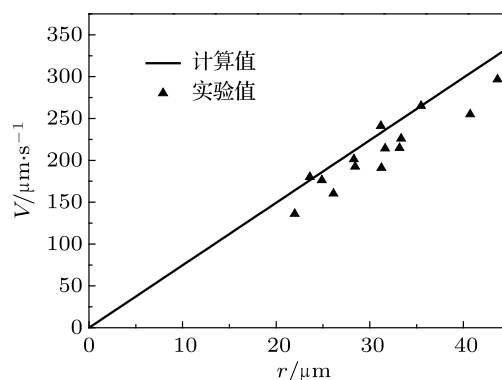


图 10 Marangoni 迁移速率与液滴半径的变化关系

在本实验中, 要证明第二相液滴是在界面张力梯度的作用下做 Marangoni 迁移, 须计算第二相液滴 Marangoni 理论迁移速率值并和实验测定的迁移速率进行对比. 由 (3) 式可以看出, Marangoni 迁移速率是温度梯度、第二相液滴半径和界面能随温度变化率的函数. 温度梯度和第二相液滴半径实验可以测量, 而对于界面能随温度的变化率, 由于温度变化范围较小, 为了简化计算, 取  $T = 300 K$  时的值, 由此计算出的  $V_{Ma}$  的理论值随第二相液滴

半径变化关系如图 10 所示. 可以看到对于各半径的第二相液滴迁移理论值和实验值能够较好地符合. 可以认为 SCN-80 wt% $H_2O$  体系中第二相液滴主要是在温度梯度驱动下做 Marangoni 迁移. 理论和实验差异应该来自于物性参数不确定性影响.

## 5 结论

在恒温场中实现了对 SCN-50 wt% $H_2O$  体系调幅分解现象和对 SCN-30wt% $H_2O$ , SCN-80 wt% $H_2O$  体系形核现象的观测记录; 并在单向温度场内实现了对 SCN-80 wt% $H_2O$  体系相分离过程的观测记录. 所得主要结论如下:

1. SCN-50 wt% $H_2O$  在恒温场下反应以调幅分解方式产生网络状组织, 并经过球化过程最终

形成一定尺寸的液滴; SCN-30 wt% $H_2O$  和 SCN-80 wt% $H_2O$  在恒温场中的反应经过形核和长大两个过程, 最终形成一定尺寸的第二相液滴.

2. 调幅分解反应较形核更剧烈, 球化速度更快, 液滴长大到同一尺寸形核所需时间是调幅分解所需时间的 2—3 倍. 调幅分解形成同尺寸液滴所需时间少, 且调幅分解不混溶间隙长度大, 具有更多迁移时间, 这为偏晶合金在临界成分处易形成壳-核组织提供了依据.

3. SCN-80 wt% $H_2O$  体系中第二相液滴迁移速率和理论计算的 Marangoni 迁移速率进行了比较, 二者能够较好地符合. 说明在类似的偏晶相分离过程中, 由温度梯度导致的界面能梯度而产生的 Marangoni 迁移是第二相液滴迁移的主要驱动力.

- 
- [1] Cahn J W, Hilliard J E 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 539  
 [2] Cahn J W, Hilliard J E 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 688  
 [3] Siggia E D 1979 *Phys. Rev. A* **20** 595  
 [4] Aarts D G A L, Schmidt M, Lekkerkerker H N W 2004 *Science* **304** 847  
 [5] Gunton J D, Miguel M S, Sahni P S 1983 *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Domb C, Lebowitz J L ed.) (London: Academic Press) p269  
 [6] Bhat S, Tuinier R, Schurtenberger P 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** L339  
 [7] Bates F S, Wiltzius P, 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3258  
 [8] Bailey A E, Poon W C K, Christianson R J, Schofield A B, Gasser U, Prasad V, Manley S, Segre P N, Cipelletti L, Meyer W V, Doherty M P, Sankaran S, Jankovsky A L, Shiley W L, Bowen J P, Eggers J C, Kurta C, Lorik T, Jr, Pusey P N, Weitz D A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 205701  
 [9] Tanaka H 1995 *Phys. Rev. E* **51** 1313  
 [10] Binder K 1987 *Rep. Prog. Phys.* **50** 783  
 [11] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2002 *Science* **297** 990  
 [12] Wang C P, Liu X J, Kainuma R, Takaku Y, Ohnuma I, Ishida K 2004 *Metall. Mater. Trans. A* **35** 1243  
 [13] Zhao J Z 2006 *Script. Mater.* **54** 247  
 [14] Zhai W, Wang N, Wei B B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2353 (in Chinese) [翟薇, 王楠, 魏炳波 2007 物理学报 **56** 2353]  
 [15] Marangoni C 1871 *Ann. Phys. Chem.* **143** 337  
 [16] George Hansen, Shan Liu, Shu-Zu Lu 2002 *Journal of Crystal Growth* **234** 731  
 [17] Jackson K A 1958 *Liquid Metals and Solidification* (Cleveland: American Society for Metals) p174  
 [18] Becker R 1938 *Ann. Phys.* **32** 128  
 [19] Young N O, Goldstein J S, Block M J 1959 *J. Fluid Mech.* **6** 350  
 [20] Schaefer R J, Glicksman M E 1975 *Phil. Mag.* **32** 725

# The effects of spinodal decomposition and nucleation on phase separation\*

Ren Qun Wang Nan<sup>†</sup> Zhang Li Wang Jian-Yuan  
Zheng Ya-Ping Yao Wen-Jing

(Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 1 February 2012; revised manuscript received 1 April 2012)

## Abstract

Spinodal decomposition and nucleation process are realized by using three transparent solutions: SCN-30 wt% $H_2O$ , SCN-50 wt% $H_2O$ , and SCN-80 wt% $H_2O$ , and the migration characteristics of minor phase droplets (MPDs) was investigated when uni-direction temperature field is applied. It is find that spinodal decomposition takes place in SCN-50 wt% $H_2O$  system and nucleation processes occur in SCN-30 wt% $H_2O$  and SCN-50 wt% $H_2O$  systems. The period during which the minor droplets of the same size in spinodal decomposition are formed is  $1/3$ — $1/2$  of that in nucleation process. Moreover, the temperature interval in the system with critical composition is larger than those in other systems, therefore, the minor phase droplet formed in spinodal decomposition is longer than that in nucleation process. Under uni-direction temperature field conditions, the migration velocity of MPDs in SCN-80 wt% $H_2O$  system is measured experimentally. It is revealed that the experimental results agree well with the calculated Marangoni velocity, indicating that the Marangoni migration plays a key role in the motion of MPDs.

**Keywords:** phase separation, spinodal decomposition, nucleation, Marangoni migration

**PACS:** 64.75.Op, 64.75.-g, 64.60.Q-, 47.55.pf

---

\* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971104), and the graduate starting seed fund of Northwestern Polytechnical University (Grant No. Z2011008).

<sup>†</sup> E-mail: nan.wang@nwpu.edu.cn