

# 金属熔体凝固过程中固-液界面能的计算

田梅娟<sup>1,2</sup>, 坚增运<sup>1</sup>, 海 瑞<sup>2</sup>

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西西安 710021; 2. 宝鸡文理学院化学化工学院, 陕西宝鸡 721013)

**摘要:** 归纳了固-液界面的特点, 介绍了固-液界面能的实验测量方法、分子动力学计算方法, 分析了这些方法的优缺点, 并重点阐述了固-液界面能的模型。提出目前借助于计算机模拟和相关理论模型可以计算绝大部分金属的固-液界面能及其各向异性。在展望其应用前景的基础上, 指出了计算界面能未来的发展方向。

**关键词:** 金属凝固; 固-液界面能; 计算; 测量

界面是指不同相间的交界面, 根据接触相的类型, 界面可以分为固-液、固-固、固-气、液-液、液-气五种界面。固-液界面是固相与液相的交界区域, 广泛存在于材料的制备和应用过程中, 厚度仅为纳米量级<sup>[1]</sup>, 但其特性在很大程度上影响和决定了材料的凝固形核、浸润、润湿、晶体生长等现象<sup>[2]</sup>。因此, 对固-液界面特性的研究和认识, 不仅对完善材料科学领域的理论框架具有重要的意义, 而且为许多实际工程应用中存在的问题提供了有价值的理论指导。

金属熔体凝固过程中, 界面区域原子会同时受到固-液两相原子的作用, 使得界面区域的结构与相内部的结构不同。因此, 固-液界面不能简单地被看作是固相和液相的结合面, 而是一个具有复杂结构的过渡区域<sup>[3-7]</sup>。晶体凝固后呈现不同的形状, 按原子尺寸把固-液界面分为两类: 粗糙界面和光滑界面<sup>[8-9]</sup>, 如图1所示<sup>[10]</sup>。光滑界面中, 固-液界面上的原子排列比较规则, 界面处固-液两相截然分开, 在微观尺度上是光滑平整的, 宏观上是由不同位向的小平面所组成, 呈现锯齿状的折线状, 又被称为小平面界面; 在粗糙界面中, 固-液界面上的原子排列比较混乱, 原子分布高低不平, 存在几个原子层厚的过渡层, 在过渡层中, 固相原子占据了半数位置, 由于过渡层很薄, 宏观上看界面反而是平直的, 即非小平面界面。

固-液界面能作为基本的热力学参量, 是一个非常重要的物理量, 指产生单位面积的界面所需要的自由能大小。其对晶体在熔体中的形核和生长以及许多结晶工艺过程有很大的影响, 对凝固过程中的微观组织稳定性及相变动力学都起着关键性的作用, 是凝固组织形态选择的重要影响因素。研究固-液界面能, 就可以对凝固过程中诸如形核率<sup>[11-13]</sup>、生长速率<sup>[14-15]</sup>和生长方式<sup>[16-18]</sup>等许多问题进行分析和研究, 也能对由凝固特性所决定的材料组织与性能进行有效调控。

## 1 金属熔体固-液界面能的测量与计算方法

### 1.1 实验测量法

固-液界面能在本质上是由于固-液两相结构上的差异引起的, 数值较小, 一般只有几十到几百 ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ), 并且两相都是凝聚相, 而它的各向异性又很微弱, 其值很难进行直接测量。为此, 发展了一些间接测量方法, 例如, 均质形核过冷法<sup>[19]</sup>、平衡形态法<sup>[20]</sup>、晶界凹槽法<sup>[21]</sup>, 下面对这些方法进行简单的介绍。

#### 1.1.1 形核过冷度法

通过测定金属的最大形核过冷度, 利用均质形核率公式计算过冷状态下界面能

作者简介:

田梅娟 (1985-), 女, 博士生, 主要研究方向为铝合金材料。E-mail: tianmeijuan549@126.com

通讯作者:

坚增运, 男, 教授, 博士, 博士生导师。电话: 029-86173323, E-mail: jianzengyun@xatu.edu.cn

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

01-0038-06

基金项目:

国家自然科学基金 (51971166)。

收稿日期:

2020-05-24。

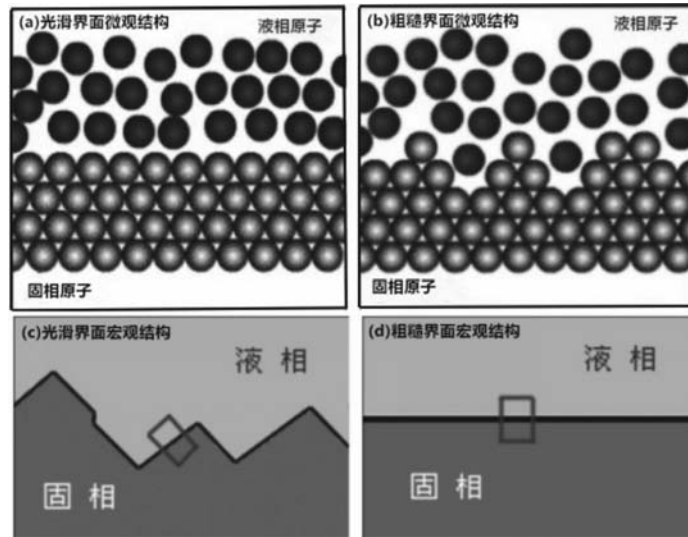


图1 固-液界面结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of solid-liquid interface

的方法称为形核过冷度法。它是由Volmer和Werber<sup>[22]</sup>在研究过饱和蒸汽凝结成液体的过程中提出的,并由Becker和Doring<sup>[23]</sup>经过大量的实验和理论研究后进一步完善,得到的V.W.B.D经典形核理论。对于大多数金属而言,在平衡条件下凝固时,忽略金属结构上的各向异性,根据经典形核理论,通过计算可以得到在过冷熔体中均质形核率的数值,其准确性取决于测得的过冷度是否为均质形核过冷度。1950年,Turnbull<sup>[24-26]</sup>根据经典形核理论测量了不同金属在深过冷条件下的均质形核率,并利用形核率与界面能之间的关系,估算多种纯金属的固-液界面能,Turnbull通过实验得到的不同纯金属固-液界面能与熔化潜热的关系如图2所示<sup>[27]</sup>。

虽然Turnbull在实验中将金属试样分解成小液滴来尽可能地减小过冷金属熔体中异质形核的可能,但在实际操作中,还是无法完全消除异质形核对实验结果的影响。因此,形核法只能得到固/液界面能的平均值,无法获得固-液界面能各向异性。目前,固-液界面能各向异性参数的测量主要有平衡形态法和晶界凹槽法。

### 1.1.2 平衡形态法

平衡形态法是通过测量微小液滴或者微小晶粒的平衡形貌来直接测量固-液界面能各向异性。Glicksman和Singh<sup>[28]</sup>最早采用此方法测量了透明有机体系丁二腈和特戊酸的固-液界面能各向异性参数。随后,Napolitano<sup>[29-30]</sup>等人也采用此方法得到了Al-Cu和Al-Si合金体系中的固-液界面能各向异性参数。图3为固/液界面能各向异性参数对晶体生长方向和形貌的影响示意图<sup>[31]</sup>。

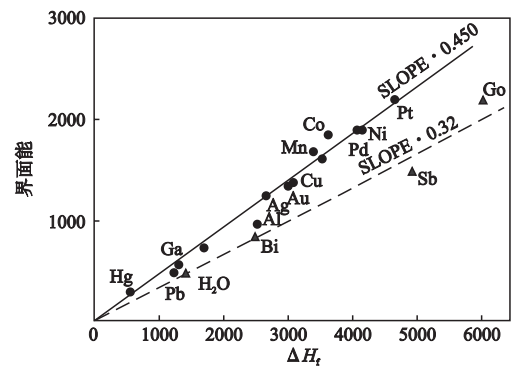


图2 不同纯金属固-液界面能与熔化潜热的关系图

Fig. 2 Relationship between solid-liquid interfacial free energies and latent heat of fusion for various pure metals

需要提出的是,平衡形态法虽然可以测出固-液界面能各向异性,但不能测量固-液界面能的具体数值。小液滴或者微小晶粒很难在熔体中达到平衡形态,在熔化或生长过程中会产生动力学变形,因此测量结果误差较大。而且,利用平衡形态法测量不透明金属体系时,小液滴或小晶粒的平衡形态需要通过淬火来冻结,而纯金属很难进行淬火工艺处理。因此,只能用平衡形态法测量合金体系固-液界面能各向异性。

### 1.1.3 晶界凹槽法

在一定的温度梯度下,晶体生长过程中,晶界与固-液界面的交汇处会出现一个晶界凹槽,这时两个固-液界面之间的夹角被称为晶界凹槽的二面角。晶界凹槽的二面角与固-液界面能及其各向异性紧密相关,因此,可通过测量凹槽二面角计算固-液界面能及各向异性参数。图4为固-液界面晶界凹槽法的示意图<sup>[32]</sup>。

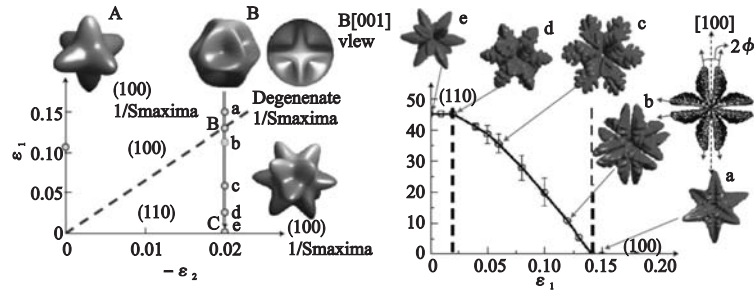


图3 固/液界面能各向异性参数对晶体生长方向和形貌的影响

Fig. 3 Effect of anisotropy of solid-liquid interfacial free energies on growth orientation and shape of crystal

实际操作过程中, 温度波动、杂质分布、晶体取向等都会影响晶界凹槽形态, 而且只能确定结晶相在熔点温度下合金的固-液界面能, 再者固-液界面能的各向异性对凹槽形态影响本来就小, 以至于被其他影响因素掩盖, 所以实验结果误差很大。由于实验条件要求高, 操作复杂, 目前采用晶界凹槽法测量固-液界面能及其各向异性的实验报道非常有限<sup>[33-34]</sup>。

综上所述, 从三种测量固-液界面能和各项异性的实验方法可以看出, 对实验操作条件要求都很高, 实验结果误差也较大, 所以用实验法测量固-液界面能和各向异性仍然面临着诸多挑战。

## 1.2 分子动力学计算法

实验测量面临的困难促使了计算机模拟在固-液界面能的计算和各项异性研究的应用。目前, 绝大部分关于固-液界面能及其各向异性的研究都来源于计算机建模与模拟。在固-液界面能的分子动力学计算方面, 常用的方法有: 劈开法<sup>[35]</sup>、毛细波动法<sup>[36]</sup>和临界晶胚法。

### 1.2.1 劈开法

1986年, Broughton和Gilmer<sup>[37]</sup>首次提出用劈开法计算LJ模型势的固-液界面能, 获得(100)、(110)和(111)三个晶面的固/液界面能。劈开法是通过外加一个劈开势将处于平衡状态的固相和液相体系切开, 随后将两个体系拼接到一起并移去劈开势, 形成新的固-液界面。劈开法计算固-液界面能示意图如图5所示, 其中实线和虚线表示周期性边界条件, 虚线表示劈开势的位置<sup>[37]</sup>。

通过外加的劈开势, 将原本相互独立存在的固-液平衡相分别从中间劈开, 如第1、2步所示; 保持劈开势的作用, 将劈开的固-液相拼接, 如第3步所示; 最后撤去劈开势, 固-液相保持平衡, 产生新的固-液界面。通过热力学积分计算固-液界面形成过程中外界对体系所做的可逆功, 将可逆功除以界面面积得到固/液界面能的数值。劈开法的难度在于构造形成固-液界面的可逆过程中, 劈开势的选择非常复杂, 体系不同, 劈开

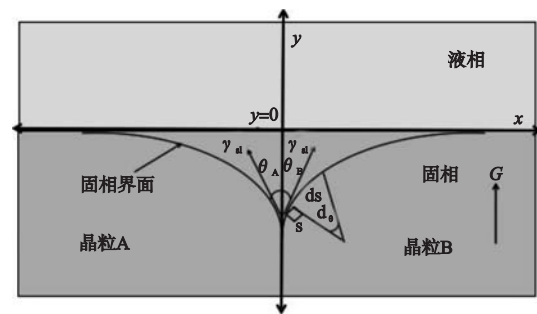


图4 固-液界面晶界凹槽法示意图

Fig. 4 Schematic diagram of solid-liquid interface of grain boundary groove method



图5 劈开法示意图

Fig. 5 Diagrammatic representation of cleaving method

势不同, 所以复杂的势函数无法用劈开法描述实际体系<sup>[38]</sup>。

### 1.2.2 毛细波动法

毛细波动法是通过观察熔点附近平衡固-液界面在热扰动下的波动来计算界面能, 一般针对固-液界面能各向异性不是很强的粗糙金属界面来说。为了减少误差, 毛细波动法一般使用准二维体系, 如图6所示<sup>[39]</sup>。

用毛细波动法计算的是固-液各向异性比界面能大一个数量级的界面刚度, 因此, 毛细波动法更精确地反应界面能微弱的各向异性, 但其不能直接计算固-液界面能, 所以通过公式推导出来的固-液界面能的数值精度较低。

### 1.2.3 临界晶胚法

临界晶胚法基于经典形核理论, 它的原理是将不

同半径的晶胚放入过冷熔体中，以此来构造均质形核模型，然后采用分子动力学计算方法，得到特定半径晶胚对应的临界熔化或生长温度，根据临界晶胚半径和临界形核温度之间的关系确定Gibbs-Thomson系数，最后，由Gibbs-Thomson系数和经典形核理论中固/液界面能的关系计算出固/液界面能。如图7所示。

临界晶胚法成功的应用在原子嵌入势金属体系和模型势函数体系中，可完全实现均质形核；但是，临界晶胚法通常在计算中使用球形晶胚，因此固/液界面能各向异性的信息无法通过这种方法来获得。所以，要想通过临界晶胚法同时获得固/液界面能各向异性参数，就必须另辟蹊径。

### 1.3 固-液界面能模型

固-液界面示意图如图8所示<sup>[40]</sup>，在常温常压下，焓值 $S_l > S_s$ 。熔点温度下，固-液两相共存时的焓差为熔化焓 $\Delta S_f$ 。熔化焓包含结构焓 $\Delta S_{f,c}$ 和振动焓 $\Delta S_{f,v}$ 。结构焓为液态原子满足所给能量随机分布的结构数目；振动焓为液、固态原子在平均位置周围振动引起的内体积变化而造成的， $\Delta S_{f,v,i}$ 表示固-液界面处原子的振动焓<sup>[41-42]</sup>。

对于光滑的固-液界面，界面处第一层液态原子的排列类似于固态原子排列，因此我们认为第一层液态原子结构焓为零，由于液-液原子的结合强度小于固-液原子的结合强度，所以固-液界面首层原子的振动焓

$\Delta S_{f,v,i}$ 小于剩余液体的 $\Delta S_{f,v}$ 。光滑固-液界面为理想状态下的情况，对于实际界面来说，固体原子会在界面处随机沉积，所以实际固-液界面为粗糙界面，原子在界面上沉积会形成新的结构焓（ $\Delta S_{C,A}$ ）。

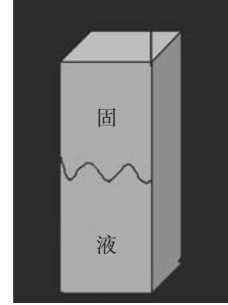


图6 毛细波动法示意图

Fig. 6 Illustration of capillary fluctuation method

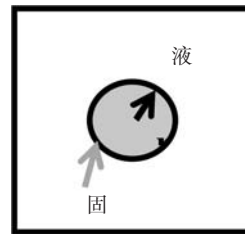


图7 临界晶胚法示意图

Fig. 7 Illustration of critical nucleus method

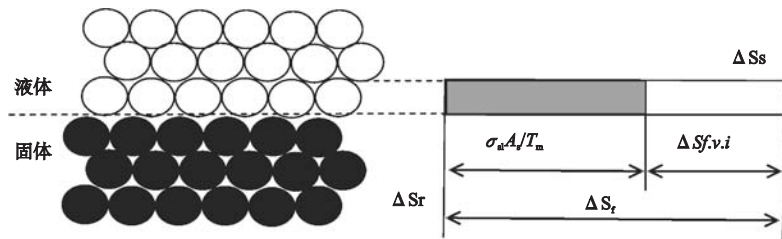


图8 固-液界面示意图

Fig. 8 Schematic diagram of solid-liquid interface

## 2 结果与展望

金属凝固过程中固-液界面能是影响其凝固行为的关键因素，界面能的变化对凝固形核、生长速率、生长模式及凝固工艺有着很大的影响。研究凝固过程中界面能可以对工艺参数进行有效的调控，进而控制各种材料的结构和性能。基于此，本研究对金属熔体凝固过程中固-液界面能的计算进行了总结，目前最常用的模型为粗糙界面固-液界面能的模型计算。已有的研究表明，要获得固-液界面能的准确值，需要做大量复杂精密的实验和合理可操作性理论模型。因此，在实际研究中界面能的计算仍然是一个很大的难题。

实验测量面临的困难促使了计算机模拟在固-液界面能的计算和各项异性研究的应用。计算机模拟可以评估物质的结构与性能，对实验过程与结果及相关的理论模型进行分析和优化，能显著提高实验结果的精确性和可靠性。因此，金属凝固时固-液界面能的计算将实验测试与相应的计算机模拟结合是下一步的研究重点。

## 参考文献:

- [1] OH S H, KAUFFMANN Y, SCHEU C, et al. Ordered liquid aluminum at the interface with sapphire [J]. *Science*, 2005, 310 ( 5748 ) : 661-663.
- [2] Vlieg E. Understanding crystal growth in vacuum and beyond [J]. *Surface Science*, 2002, 500 ( 1-3 ) : 458-474.
- [3] GRANASY L, TEGZE M, LUDWIG A. Solid-liquid interfacial free energy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, 133 ( 15 ) : 577-580.
- [4] BUTA D, ASTA M, HOYT J J. Atomistic simulation study of the structure and dynamics of a faceted crystal-melt interface [J]. *Physical Review E*, 2008, 78 ( 3 ) : 1605-1613.
- [5] HENAGER C, MORRIS J R. Atomistic simulation of CdTe solid-liquid coexistence equilibria [J]. *Physical Review B*, 2009, 80 ( 24 ) : 5309-5315.
- [6] PALAFOX-HERNANDEZ J P, LAIRD B B, ASTA M. Atomistic characterization of the Cu-Pb solid-liquid interface [J]. *Acta Mater*, 2011, 59 ( 8 ) : 3137-3144.
- [7] YANG Y, OLMSTED D L, ASTA M, et al. Atomistic characterization of the chemically heterogeneous Al-Pb solid-liquid interface [J]. *Acta Mater*, 2012, 60 ( 12 ) : 4960-4971.
- [8] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2008: 93-107.
- [9] KURZ W, FISHER D J. 凝固原理 [M]. 李建国, 胡侨丹, 译. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [10] 潘金生, 田民波, 仝健民. 材料科学基础 [M]. 修订版. 北京: 清华大学出版社, 2011: 411-431.
- [11] WANG L L, LIN X, WANG M, et al. Solid-liquid interfacial energy and its anisotropy measurement from double grain boundary grooves [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69 ( 1 ) : 1-4.
- [12] WANG L L, LIN X, WANG M, et al. Anisotropic solid-liquid interfacial energy measurement by grain boundary groove method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 406 ( 15 ) : 85-93.
- [13] ÖZTÜRK E, AKSÖZ S, KEŞLIOĞLU K, et al. The measurement of interfacial energies for solid Sn solution in equilibrium with the Sn-Bi-Ag liquid [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 139 ( 1 ) : 153-160.
- [14] BILLUR C A, SAATCI B. The solid-liquid interfacial energy for solid Zn solution at the eutectic Zn-Sn-Mg ternary alloy [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 589 ( 10 ) : 85-89.
- [15] SON S, DONG H. Measuring solid liquid interfacial energy by grain boundary groove profile method ( GBG ) [J]. *Materials Today Proceedings*, 2015, 2 ( 2 ) : S306-S313.
- [16] JIAN Z Y, KURIBAYASHI K, JIE W Q. Critical undercoolings for the transition from the lateral to continuous growth in undercooled silicon and germanium [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 ( 11 ) : 3323-3333.
- [17] JIAN Z Y, JIE W Q. Criterion for judging the homogeneous and heterogeneous nucleation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32: 391-395.
- [18] JIAN Z Y, CHANG F G, MA W H, et al. Nucleation and undercooling of metal melt [J]. *Science China*, 2000, 30 ( 1 ) : 9-14.
- [19] RUBINSTEIN E R, GLICKSMAN M E. Dendritic growth kinetics and structure I. Pivalic acid [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 112 ( 1 ) : 84-96.
- [20] GÜNDÜZ M, HUNT J D. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn systems [J]. *Acta Metallurgica*, 1985, 33 ( 9 ) : 1651-1672.
- [21] GÜNDÜZ M, HUNT J D. Solid-liquid surface energy in the Al-Mg system [J]. *Acta Metallurgica*, 1989, 37 ( 7 ) : 1839-1845.
- [22] VOLMER M, WERBER A. Nucleus formation supersaturated systems [J]. *Z Phys chem*, 1926, 119: 227-235.
- [23] BECKER R, DORING W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dampfen [J]. *Ann Phys*, 1935, 24: 719-752.
- [24] TURNBULL D, FISHER J C. Rate of nucleation in condensed systems [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1949, 17 ( 1 ) : 71-73.
- [25] TURNBULL D, CECH R E. Microscopic observation of the solidification of small metal droplets [J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21 ( 8 ) : 804-810.
- [26] TURNBULL D. Formation of crystal nuclei in liquid metals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21 ( 10 ) : 1022-1028.
- [27] TURNBULL D. Kinetics of heterogeneous nucleation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1950, 18 ( 2 ) : 198-203.
- [28] GLICKSMAN M E, SINGH N B. Effects of crystal-melt interfacial energy anisotropy on dendritic morphology and growth kinetics [J]. *Journal of Crystal Growth*. 1989, 98 ( 3 ) : 277-284.
- [29] NAPOLITANO R E, LIU S, TRIVEDI R. Experimental measurement of anisotropy in crystal-melt interfacial energy [J]. *Interface Science*, 2002, 10 ( 2-3 ) : 217-232.
- [30] NAPOLITANO R E, LIU S. Three-dimensional crystal-melt Wulff-shape and interfacial stiffness in the Al-Sn binary system [J]. *Phys. Rev. B*. 2004, 70 ( 21 ) : 4103-4114.
- [31] HAXHIMALI T, KARMA A, GONZALES F, et al. Orientation selection in dendritic evolution [J]. *Nature Materials*, 2006, 5 ( 8 ) : 660-664.
- [32] 方雯. 金属固/液界面能实验测定与计算 [D]. 西安: 西安工业大学, 2012.

- [33] 程天, 章守华. 快速凝固技术与新型合金 [M]. 北京: 宇航出版社, 1981, 283-335.
- [34] 李娜. 金属凝固过程及其组织的分子动力学模拟 [D]. 西安: 西安工业大学, 2012.
- [35] DAVIDCHACK R L, LAIRD B B. Direct calculation of the hard-sphere crystal-melt interfacial free energy [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85 ( 22 ) : 4751-4754.
- [36] HOYT J J, ASTA M, KARMA A. Method for computing the anisotropy of the solid-liquid interfacial free energy [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86 ( 24 ) : 5530-5533.
- [37] BROUGHTON J Q, GILMER G H. Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal-liquid systems [J]. *Chem. Phys*, 1986, 84 ( 10 ) : 5759-5768.
- [38] 齐晨. 二元Cu-Ni合金固液界面性质的原子尺度模拟研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [39] 陈极. 金属形核及固/液界面能的分子动力学模拟 [D]. 西安: 西安工业大学, 2011.
- [40] 何坛. 金属的固/液界面能与形核过冷度研究 [D]. 西安: 西安工业大学, 2011.
- [41] 周化光. 固/液界面能的分子动力学计算 [D]. 西安: 西北工业大学, 2014.
- [42] 坚增运, 徐涛, 许军锋, 等. 熔体-结晶相固-液界面能的研究进展 [J]. *金属学报*, 2018, 54 ( 5 ) : 766-772.

---

## Calculation of Solid-Liquid Interface Energy During Solidification of Metal Melt

TIAN Mei-juan<sup>1,2</sup>, JIAN Zeng-yun<sup>1</sup>, HAI Rui<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shaannxi, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, Shaannxi, China)

### Abstract:

This review summarizes the characteristics of solid-liquid interface, introduces the experimental measurement method and molecular dynamics calculation methods of solid-liquid interface energy, analyzes the advantages and disadvantages of these methods, and focuses on the solid-liquid surface energy model. In particular, by means of computer simulation and relevant theoretical models, the solid-liquid interface energy and anisotropy of most metals can be calculated. Based on the prospect of its application, the future development direction of interface computing is pointed out.

### Key words:

metal solidification; solid-liquid interface energy; calculation; measurement