

## Pb-Al 二元体系液-固界面自由能的热力学理论计算

周生刚<sup>1,2,\*</sup> 竺培显<sup>1,\*</sup> 黄文芳<sup>1</sup> 杨秀琴<sup>1</sup> 许健<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093; <sup>2</sup>云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093)

**摘要:** 以复杂的 Warren 二元及赝二元常规系统下的液-固界面自由能理论为基础, 借助 Pb-Al 二元体系为例对其进行简化, 获得了二元非混溶体系液-固界面自由能物理模型, 然后对其热力学公式进行推导, 得出只含两个参变量的理论公式, 并对几种温度下液-固界面自由能( $\gamma_{sl}$ )计算值及用多相平衡(MPE)法得到的实验值作了对比. 结果表明, 改进的物理模型及理论公式易于理解、计算简便,  $\gamma_{sl}$  的计算值取决于温度及 Al 原子分数的两个参变量, 与实验值较好地吻合, 证明了该模型具有结构简单、精度较高的优点, 并可作为其它非混溶体系  $\gamma_{sl}$  的计算模型, 为其推广应用奠定基础.

**关键词:** 非混溶; Pb-Al 二元体系; Warren 理论; 多项平衡法; 液-固界面自由能  
**中图分类号:** O642

## Thermal Theoretical Calculation of the Liquid-Solid Interfacial Free Energy in Pb-Al Binary System

ZHOU Sheng-Gang<sup>1,2,\*</sup> ZHU Pei-Xian<sup>1,\*</sup> HUANG Wen-Fang<sup>1</sup> YANG Xiu-Qin<sup>1</sup> XU Jian<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China; <sup>2</sup>Yunnan Key Laboratory of New Materials Preparation and Processing, Kunming 650093, P. R. China)

**Abstract:** Based on the Warren's interface theory of liquid-solid interfacial energy for complicated compatible binary and pseudo binary systems, a physical model for the liquid-solid free interfacial energy that has been simplified at the theoretical level was obtained by taking the Pb-Al liquid-solid binary system as an example. A theoretical formula with two variables was then obtained by deducing a thermodynamic equation, and the calculational values and the experimental values by multiphase equilibrium method (MPE) were compared. Finally, research on a Pb-Al binary liquid-solid system showed that the calculated liquid-solid interfacial free energy ( $\gamma_{sl}$ ) values from the model provided a result similar to the experimental measurement with a low average error. The calculated values only depend on the temperature and the Al concentration. A foundation to calculate  $\gamma_{sl}$  for other systems has therefore been established.

**Key Words:** Immiscible; Pb-Al binary system; Warren's interface theory; Multiphase equilibrium method; Liquid-solid interfacial free energy

液-固界面自由能是使得金属系液-固界面平衡特征的唯一可以测定的量<sup>[1]</sup>, 在形核、晶体生长、润湿、烧结、热裂等研究中起着重要作用. 除此之外, 复合材料中基体与增强物质之间的结合强度, 粉末冶金材料中合金粉末烧结的密度等也都与合适的

液-固界面自由能密切相关<sup>[2]</sup>. 传统的研究液-固界面自由能的实验方法有多相平衡法(MPE)<sup>[3]</sup>、座滴法(SD)<sup>[4]</sup>、悬滴法(PD)<sup>[5]</sup>、升滴法(RD)<sup>[6]</sup>、温度梯度法(TG)<sup>[7]</sup>等, 但实验技术及操作条件的复杂性使大多数情况的非混溶体系界面自由能(简称界面能)研究

Received: April 10, 2009; Revised: August 3, 2009; Published on Web: September 22, 2009.

\*Corresponding authors. Email: zsgandyliu@126.com, zhu\_wei\_xian@126.com; Tel: +86-871-5160625.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50664005) and National High-Tech Research and Development Program of China (863)(2009AA03Z512).

国家自然科学基金(50664005)和国家高技术研究发展计划(863)(2009AA03Z512)资助项目

受到限制,自然而然地需提出一种简单理论建模的计算方法.较早就此类领域尝试的是 Miedema 等<sup>[8]</sup>,他们通过研究表明,任意金属键合的液-固界面能均可以用一种简便的方法计算出来,其界面能被划分为物理项与化学项两部分.其中,物理项决定于固体表面原子层的熔化潜热,并可以用熵的条件来表征液体部分表面原子层混乱度的降低;化学项由相异金属以原子级别的接触发生合金化反应的能量来决定.随即在二十世纪末,Warren<sup>[9]</sup>在此基础上对前人的理论进行改进,将液-固界面能  $\gamma_{SL}$  计算推广运用到金属与金属、金属与化合物之间二元体系及准二元体系中,甚至可满足某些气-固界面能  $\gamma_{SV}$  的情况,在他的理论中,同样由于一般二元体系间的化学作用项的复杂干扰因素,使得理论的近似计算并未得到简化.本文在前人研究基础上,推导出计算当前研究较多的非混溶金属体系<sup>[10,11]</sup>的液-固界面能的方法,其最大的优点在于只需考虑二元体系间结构项部分的作用势.由于不存在一般体系化学作用项的复杂干扰,提高了计算值与实验值的吻合精度,同时使计算过程变得较为简单.以目前研究较多的 Pb-Al 非混溶体系<sup>[12-15]</sup>为例进行了液-固界面能的热力学公式推导,建立起了非混溶体系液-固界面能的模型,并将计算值与实验值进行了对比.

## 1 计算方法与理论推导

### 1.1 Pb-Al 非混溶体系液-固界面自由能模型的建立

基于 Warren 的液-固界面理论,可将 Pb-Al 界面层视为各自混有极少异己原子的双原子层,假设界面由液相 a 与固相 b 所围的液-固相 c 组成,且由 Pb、Al 原子组成,并处于液-固相混合状态,如图 1 所示.按照 Warren 理论,总界面自由能  $\gamma_{SL}$  可表示为

$$\gamma_{SL} = \gamma_{Pb} + \gamma_{Pb-Al} + \gamma_{Al} \quad (1)$$

其中,  $\gamma_{Pb}$  为液态铅  $a_{upper}$  与  $a_{lower}$  的界面能,  $\gamma_{Pb-Al}$  为液-固相双原子界面层 c 由于 Pb、Al 原子处在非平衡混合状态而产生的界面自由能,  $\gamma_{Al}$  为固相 Al  $b_{lower}$  界面层与  $b_{upper}$  界面层因结构差异产生的界面自由能.对于 a 界面,两侧的 Pb 原子共处于液相中,且认为其成分相同,结构也相同.对于  $b_{upper}$ 、 $b_{lower}$  的 Al 单原子层,由于只有极少数的 Pb 原子混入,化学成分的差异极小,可近似认为此层为纯 Al 组分,  $b_{upper}$  处在液相状态,  $b_{lower}$  处在固相状态,两相邻界面存在结构上的差异.

根据 Warren 的假设,  $a_{upper}$  与  $a_{lower}$  中的 Pb 原子

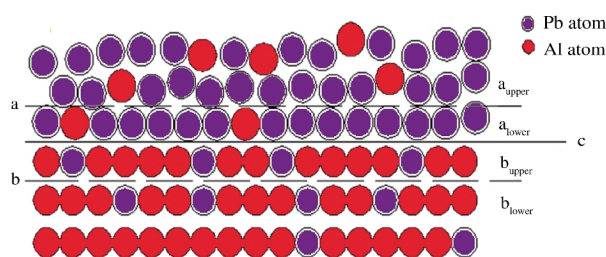


图 1 Pb-Al 液-固界面模型

Fig.1 Sketch model of liquid-solid interface of Pb-Al  
(a) liquid state lead atomic layer; (b) solid state aluminum atomic layer;  
(c) liquid-solid interface layer

的结构、成分的相同性可近似看作  $\gamma_{Pb}=0$ , 由此可得出 Pb-Al 非混溶体系液-固界面自由能公式近似为式(2).

$$\gamma_{SL} = \gamma_{Pb-Al} + \gamma_{Al} \quad (2)$$

### 1.2 Pb-Al 非混溶体系液-固界面自由能公式的理论推导

#### 1.2.1 $\gamma_{Pb-Al}$ 的理论推导

设达到平衡状态时, Al 在液相  $a_{upper}$  与  $a_{lower}$  的原子分数为  $x_1$ , 在固相  $b_{lower}$  中为  $x_2$ , 在液-固相  $a_{lower}$  至  $b_{upper}$  双原子界面层中为  $x_3$ , 由于 Pb-Al 二元系为非混溶体系, 故可作以下近似:

$$x_1 \approx 0, x_2 \approx 1,$$

此时可视平衡成分为  $x_2$  的 Pb 的混合自由能  $\Delta G_2=0$ , 因此

$$\gamma_{Pb-Al} = (\Delta G_1 - \Delta G_2)n/N = \Delta G_1 n/N \quad (3)$$

其中,  $N$  为阿弗加德罗常数,  $n$  为双原子界面层单位面积内的原子数,  $\Delta G_1$  为 Al 原子分数为  $x_3$  的液相自由能, 根据 Jackson<sup>[16]</sup>的研究, 可将 Pb-Al 均匀液相部分的自由能视为两部分: ① 固态 Al 转变为液态所需的自由能; ② 液态 Pb 与液态 Al 的均匀混合自由能. 此时液态 Al 在所讨论的温度下为非平衡相, 故对于定义式(4):

$$\Delta G_1 = \Delta G_3 x + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + Cx(1-x) \quad (4)$$

当  $x=x_3$  时, 有

$$\Delta G_1 = \Delta G_3 x_3 + RT[x_3 \ln x_3 + (1-x_3) \ln(1-x_3)] + Cx_3(1-x_3) \quad (5)$$

其中  $\Delta G_3$  为纯液态 Al 的自由能,  $R$  为气体常数,  $C$  为待定系数.

#### 1.2.2 $\gamma_{Al}$ 的计算推导

根据图 1, 对于 Pb-Al 非混溶液固体系,  $b_{upper}$  液面中 Pb 原子的含量极少, 故可将  $\gamma_{Al}$  简化为求纯 Al 固相与自身熔体间的界面自由能, 这可依近似计算公式<sup>[17]</sup>(6)计算:

$$\gamma_{Al} = \kappa T_{mAl} V_{Al}^{2/3} \quad (6)$$

其中,  $T_{mAl}$  为 Al 的熔点,  $V_{Al}$  为 Al 的摩尔体积,  $\kappa$  为实验常数, 根据对纯金属测定  $\gamma_{SL}^{[12]}$ , 取值在  $5 \times 10^{-4}$ – $8 \times 10^{-4}$  之间, 通常取中间值  $6.5 \times 10^{-4}$  进行计算, 同时要求  $T_{mAl}$  和  $\gamma_{Al}$  的单位分别为 K 和  $J \cdot m^{-2}$ .

1.2.3 待定系数  $C$ 、 $n$ 、 $x_3$  及  $\Delta G_3$  的推导

1.2.3.1  $C$  的推导

将(4)式两边对  $x$  求导, 得:

$$\frac{d\Delta G_1}{dx} = \Delta G_3 + RT[\ln x + 1 - x \ln(1-x)] + C(1-2x) \quad (7)$$

由于  $C$  表征界面层内溶液对理想状态溶液的偏离度, Pb 在 Al 中溶解度几乎为零, 故(7)式可视为

$$\left(\frac{d\Delta G_1}{dx}\right)_{x=1 \approx 0} = \Delta G_3 + RT \ln x_1 + C = 0$$

即

$$C = -\Delta G_3 - RT \ln x_1 \quad (8)$$

1.2.3.2  $n$  的计算推导

假定界面层内原子为简单排列, 则双原子界面层单位面积内的原子数  $n$  为

$$n = 2 / [(V_{Al}/N)^{2/3} x_3 + (V_{Pb}/N)^{2/3} (1-x_3)] \quad (9)$$

其中,  $V_{Pb}$  是 Pb 的摩尔体积.

1.2.3.3  $x_3$  的推导

由于 Pb-Al 非混溶体系液-固界面层非常薄, 给  $x_3$  的实际测定带来很大困难, 但可以满足基本计算公式:

$$x_3 = (n_L x_1 + n_S x_2) / (n_L + n_S)$$

其中,  $n_S$ 、 $n_L$  分别为界面层中靠近固、液单原子层内(即  $b_{upper}$ 、 $a_{lower}$ )单位面积上的原子数, 由于

$$n_S = (N/V_S)^{2/3} = (N/V_{Al})^{2/3}, \quad n_L = (N/V_L)^{2/3} = (N/V_{Pb})^{2/3},$$

则有

$$x_3 = (V_{Al}^{-2/3} x_2 + V_{Pb}^{-2/3} x_1) / (V_{Al}^{-2/3} + V_{Pb}^{-2/3}) \quad (10)$$

1.2.3.4  $\Delta G_3$  的推导

$\Delta G_3$  可近似表示为纯 Pb 的熔化自由能

$$\Delta G_3 = \Delta H_{Al} (1 - T/T_{mAl}) \quad (11)$$

其中,  $\Delta H_{Al}$  为纯 Al 的熔化潜热.

1.3 Pb-Al 非混溶体系总界面自由能的推导

将(7)–(11)式代入(3)式, 得

$$\gamma_{Pb-Al} = 2N^{-1/3} [V_{Al}^{2/3} x_3 + V_{Pb} (1-x_3)]^{-1} \{ \Delta H_{Al} (1 - T/T_{mAl}) x_3^2 + RT [x_3 \ln x_3 + (1-x_3) \ln(1-x_3) - x_3(1-x_3) \ln x_1] \} \quad (12)$$

将(12)式代入(1)式, 得

$$\gamma_{SL} = \kappa T_{mAl} / V_{Al}^{2/3} + 2N^{-1/3} [V_{Pb}^{2/3} x_3 + V_{Al} (1-x_3)]^{-1} \{ \Delta H_{Al} (1 - T/T_{mAl}) x_3^2 + RT [x_3 \ln x_3 + (1-x_3) \ln(1-x_3) - x_3(1-x_3) \ln x_1] \} \quad (13)$$

2 实验值与理论计算结果的对比

为了验证本文所建计算模型的合理性, 将计算值与测量结果进行比较. 采用多相平衡法(MPE)<sup>[3]</sup>测得 Pb-Al 非混溶体系在某些温度下总界面自由能. 多项平衡法适合于测定简单二元体系的液-固界面自由能, 它对所测体系的要求是: ① 具有简单的共晶或偏晶相图; ② 液相 A 在固相 B 中的溶解度小到可以忽略. 它的主要原理是利用在热力学平衡条件下各种张力在液-固、气-固界面的平衡关系, 通过测量液-固、气-固界面两面角  $\phi$ 、 $\alpha$  以及固、液、气三相接触角  $\theta$  来得到  $\gamma_{SL}$  (如图 2 所示), 所采用的平衡方程为

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SV} \cos \frac{\alpha}{2} \quad (14)$$

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\phi}{2} \quad (15)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (16)$$

其中,  $\gamma_{SS}$  为固-固界面能, 由以上三式可推导出:

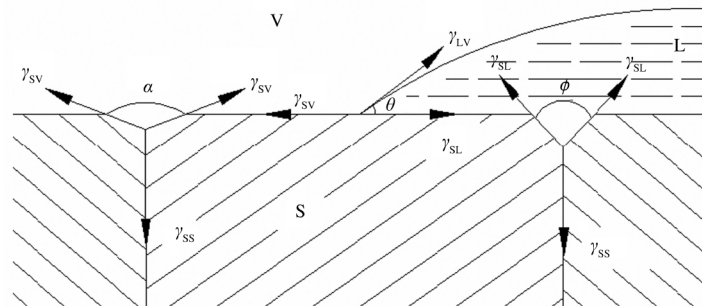


图 2 固-液-气三相界面张力平衡图

Fig.2 Equilibrium chart of solid-liquid-gas three phase interfacial tension

Various physical quantities are defined by equations (14)–(16).

表 1 Pb-Al 非混溶体系总界面自由能实验值与计算值的对比

Table 1 Comparison of the solid-liquid interfacial free energy of the experiment and calculate methods

T/K	$\Delta H_{Al}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$10^6 V_{\text{Pb}}/\text{m}^3$	$10^6 V_{\text{Al}}/\text{m}^3$	$x_1$	$\gamma_1/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_2/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$
773	10711	18.170	10.000	0.030	0.67	0.63
723	10711	18.170	10.000	0.030	1.02	0.93
673	10711	18.170	10.000	0.032	1.39	1.38
623	10711	18.170	10.000	0.032	1.74	1.67

$\gamma_1$  and  $\gamma_2$  represent experimental and calculation values of the solid-liquid interfacial free energy, respectively.  $\gamma_1$  and  $x_1$  are obtained by multiphase equilibrium method (MPE);  $x_2 \approx 1$ ;  $\Delta H_{Al}$  from Ref.[18],  $V_{\text{Pb}}$  and  $V_{\text{Al}}$  from Ref.[19]

$$\gamma_{\text{SL}} = \frac{\gamma_{\text{LV}} \cdot \cos \frac{\phi}{2} \cdot \cos \theta}{\cos \frac{\alpha}{2} - \cos \frac{\phi}{2}} \quad (17)$$

在式(17)中,  $\gamma_{\text{LV}}$  可以测定, 只需再测出  $\theta$ 、 $\phi$ 、 $\alpha$ , 则  $\gamma_{\text{SL}}$  即可确定。

在具体实验测量中,  $\theta$  由直接摄取液滴和基底的轮廓像获得,  $\phi$ 、 $\alpha$  由光学干涉测得。这种方法的优点是原理简单, 不需要很苛刻的实验设备条件且可同时测定  $\gamma_{\text{SS}}$ 、 $\gamma_{\text{SV}}$ 。但主要缺点在于二元体系化学成分的局限性较大, 且实验误差偏高(一般在 20%–30%)。

测试结果与用此理论模型计算值的对比见表 1, 实验值由多相平衡法测得,  $x_1$  为实测值,  $x_2$  取 1,  $\Delta H_{\text{Al}}$  的取值来自文献[18],  $V_{\text{Pb}}$ 、 $V_{\text{Al}}$  的取值来自文献[19]。

通过对表 1 中 Pb-Al 非混溶体系总界面自由能实验值与计算值的对比分析, 在 623–773 K 之间每升高 50 K, 体系的总界面自由能实验值与计算值均表现为减小趋势, 且各温度点的误差值均在 10% 以下, 较好地满足了多项平衡法测定液-固界面自由能的误差规定范围的要求。

### 3 结论与展望

根据 Warren 液-固界面理论, 提出了一种计算非混溶体系界面自由能的热力学计算方法, 建立起一种较为简单的物理模型, 通过以 Pb-Al 二元系为例在 623–773 K 之间的理论计算与实验测定值对比, 证明了该模型的计算值与实验值吻合较好, 误差在允许的范围内; 对同一研究体系的非混溶体系液-固界面自由能的变化主要随实验所选温度及实测固相原子在液相中原子分数的变化而变化, 避开了在经典理论中化学项的复杂干扰。

上述计算结果与测量结果的比较说明, 本文所建立的计算模型是合理的, 其计算结果是可信的。通过本模型可以为二元非混溶体系液-固界面自由能提供较为精确的计算数据, 在目前尚未有非常成熟

的理论体系形成之前, 可依此提供新的理论支持, 相信随着当前计算材料科学的进步, 对非混溶体系的界面自由能研究及其新材料的制备都将会更大的突破。

### References

- Zhu, B. Y.; Zhao, Z. G. Basic interface chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 207 [朱玟瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 2001: 207]
- Tao, W. M. *J. Mater. Sci. Eng.*, **1988**, **6**: 16 [陶为民. 材料科学与工程学报, **1988**, **6**: 16]
- Kevorkian, V. M. *Compos. Sci. Technol.*, **1999**, **59**: 1503
- Chen, Y. H.; Zhao, G. Q.; Zhu, Y. K. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, **1988**, **3**: 32 [陈佑华, 赵国权, 朱元凯. 有色金属(冶炼部分), **1988**, **3**: 32]
- Loglio, G.; Pandolfini, P.; Makievski, A. V.; Miller, R. J. *Coll. Inter. Sci.*, **2003**, **265**: 161
- Mainzer, T.; Woermann, D. *Physics A-Statistical and Theoretical Physics*, **1997**, **234**: 623
- Jones, H. *Metal. Mater. Trans. A*, **2007**, **38**: 1563
- Miedema, A. R.; Broeder, F. J. Z. *Metallurgist*, **1979**, **70**: 14
- Warren, R. J. *Mater. Sci.*, **1980**, **15**: 2489
- Zhai, W.; Wang, N.; Wei, B. B. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, **56**: 2353 [翟薇, 王楠, 魏炳波. 物理学报, **2007**, **56**: 2353]
- Zhang, H.; Zhang, G. Y.; Wang, R. D.; Zhou, Y. J.; Li, X. *Acta Phys. Sin.*, **2005**, **54**: 5356 [张辉, 张国英, 王瑞丹, 周永军, 李星. 物理学报, **2005**, **54**: 5356]
- Fang, W. B.; He, W. X.; Wang, E. D.; Han, F.; Sun, Z. J. *Mater. Sci. Technol.*, **2004**, **12**: 172 [房文斌, 贺文雄, 王尔德, 韩飞, 孙志杰. 材料科学与工艺, **2004**, **12**: 172]
- Zhao, J. Z.; Drees, S.; Retke, L. *Mater. Sci. Eng. A*, **2000**, **282**: 262
- Zhu, M.; Gao, Y. *Wear*, **2000**, **242**: 47
- An, J.; Liu, Y. B.; Sun, D. R. *Mater. Sci. Technol.*, **2001**, **17**: 451
- Jackson, K. A. Liquid metals and solidification. Washington DC: ASM Press, 1958: 124
- Robertson, W. M. *Trans. AIME*, **1965**, **233**: 1232
- Barin, I. Thermo chemical data of pure substances. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 107
- Scerri, E. R. The periodic table: its story and its significance. New York: Oxford University Press, 2006: 97