DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2026.5245

不同固溶度二元合金固液界面能温度依赖性系数测量

明　超[1],梁翔聚[1],黄成林[2],王　雷[1]

(1. 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室,陕西 西安 710072;2. 上海大学 先进特殊钢全国重点实验室,上海 200444)

摘　要:二元合金的固液界面能通常随着两相平衡温度上升而升高,即具有正温度依赖性。然而分子动力学计算发现,一些难固溶体系如 Al-Sm 和 Cu-Zr 合金中固液界面能具有负温度依赖性。据此推测在固溶度较小的合金中倾向于出现固液界面能负温度依赖性,但是目前没有相关工作对不同固溶度的合金固液界面能温度依赖性进行系统性实验对比。二面角法相对于晶界凹槽法具有易于实现的优点,尽管不能测定固液界面能的绝对数值,但是可以通过间接计算得到固液界面能温度依赖系数。基于此,选取 Al-Sn 和 Al-Cu 这两种固溶度具有明显差异的合金体系作为研究对象,通过二面角法得到两合金不同温度下相对固液界面能的数值,并计算得到 Al-Sn 和 Al-Cu 合金的固液界面能温度依赖性系数分别为 -1.27 和 1.23 mJ/(m²·K)。根据实验结果分析了二面角法测量中存在的误差以及用实验数据计算固液界面能温度依赖性系数的可靠性,得出在固溶度不同的二元合金体系中固液界面能的温度依赖性不同的结论。

关键词:固液界面能;二面角法;温度依赖性;固溶度

中图分类号:TG131　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2026)10-1159-09

Measurement of the Temperature Dependence Coefficient of Solid–Liquid Interfacial Energy in Binary Alloys with Different Solid Solubilities

MING Chao[1], LIANG Xiangju[1], HUANG Chenglin[2], WANG Lei[1]

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The solid-liquid interfacial energy in binary alloys generally exhibits a positive temperature dependency. However, molecular dynamics simulations have revealed a negative temperature dependency in certain systems with limited solubility, such as Al-Sm and Cu-Zr alloys. This suggests a potential correlation between low solid solubility and this anomalous negative trend. Compared with the grain boundary groove method, the dihedral angle method is easier to implement. Although the absolute value of the solid-liquid interfacial energy cannot be determined, the temperature dependeny coefficient of the solid-liquid interfacial energy can be obtained through indirect calculation. On this basis, the dihedral angle method was employed to investigate two binary systems with contrasting solubilities: Al-Sn and Al-Cu. The temperature dependence coefficients of the solid-liquid interfacial energy were determined to be -1.27 mJ/(m²·K) for Al-Sn and 1.23 mJ/(m²·K) for Al-Cu. Potential experimental errors and validated reliability of the derived coefficients were further analysed. The results conclusively demonstrate that the temperature dependence of the solid-liquid interfacial energy varies significantly with the solid solubility in binary alloy systems.

Key words: solid/liquid interfacial energy; dihedral angle method; temperature dependency; solubility

固液界面能通过控制形核和长大过程影响材料的凝固组织，较大的固液界面能有利于枝晶形成，较低的固液界面能则促进形核,利于形成细小的等轴晶,因此其温度依赖性对调控凝固行为、微观组织演化及材料最终性能具有重要影响[1-3]。Turnbull[4]通过实验测定了多种纯金属的固液界面能，并总结出

收稿日期:2025-11-10

基金项目:国家自然科学基金(52301063)

作者简介:明　超,2001 年生,硕士生.研究方向为难固溶合金固液界面能温度依赖性.Email: 760354798@qq.com

通信作者:王　雷,1989 年生,博士,教授.研究方向为相场方法和凝固理论.Email: lei.wang@nwpu.edu.cn

引用格式:明超,梁翔聚,黄成林,王雷.不同固溶度二元合金固液界面能温度依赖性系数测量[J].铸造技术,2026,47(10):1159-1167.

MING C, LIANG X J, HUANG C L, WANG L. Measurement of the temperature dependence coefficient of solid-liquid interfacial energy in binary alloys with different solid solubilities[J]. Foundry Technology, 2026, 47(10): 1159-1167.

中国知网　https://www.cnki.net

随温度升高而增大的经验关系(即正温度依赖性)，但未深入揭示其内在机理。Spaepen[5]和 Jian 等[6]分别基于光滑界面与粗糙界面模型，从原子尺度阐释了纯金属中固液界面能呈现正温度依赖性的原因，指出其源于界面诱导液相原子有序化所产生的“负熵”效应。尽管上述模型针对纯金属建立，多数合金体系也表现出类似的固液界面能正温度依赖性。例如，Qi 等[7]通过分子动力学模拟发现匀晶 Cu-Ni 合金的固液界面能随温度升高而增大；Ueno 等[8]对 Fe-Cr 合金的计算研究也支持这一规律。然而，Wang 等[9]和 Hoyt 等[10]在 Al-Sm 和 Cu-Zr 合金的模拟研究中发现，这两种体系的固液界面能具有负温度依赖性。结合 Al-Sm 和 Cu-Zr 合金的相图可以发现，这两种体系都有着固溶度非常小的特点。据此推测，较小的固溶度可能是导致这种负温度依赖性的原因，但目前尚无相关研究针对不同固溶度设计系统实验验证上述推测。

实验上测量固液界面能的方法有形核法[11]、晶界凹槽法[12]和二面角法[13]。形核法由于难以满足均匀形核的条件，逐渐被淘汰。晶界凹槽法可测量合金固液界面能的数值，但是其实验条件苛刻，不仅对实验仪器要求高，并且要求样品表面几乎完美，实验过程中易引入缺陷造成结果不准确。而二面角法虽然只能测量固液界面能与晶界能的相对值，但是它相比于晶界凹槽法更加方便，通过长时间保温使样品达到近平衡态，并依托大量数据统计有效降低误差。本研究的目的在于获取固液界面能的温度依赖性，因此二面角法可满足需求。

1964 年 Stickels 和 Hucke[14]提出一种通过二面角法的测量结果间接计算固液界面能温度依赖性的方法，并用该方法测量了 Ni-Pb 合金的固液界面能温度依赖性。1976 年 Eustathopoulos 等[15]通过该方法测量了 Al-Sn、Al-In 和 Al-Sn-In 的固液界面能与温度的关系，在实验中发现了这些体系中的固液界面能负温度依赖性。1982 年，Passerone 等[16]用二面角法测量了 Ag-Pb 合金的相对固液界面能与温度的关系，并得出其固液界面能温度依赖性为正的结论。以上研究虽然对常规体系和难固溶体系的固液界面能温度依赖性进行了实验测量，但是并没有系统性地对比同一合金系中难固溶合金与常规合金的固液界面能温度依赖性，无法排除其他因素对合金固液界面能温度依赖性的影响。

因此本文选择熔点较低的铝合金系中具有难固溶性质的 Al-Sn 合金和常规的 Al-Cu 合金。通过测定不同温度下 Al-Sn 和 Al-Cu 两种合金中的二面角角度计算其相对固液能随温度的变化关系，再通过间接计算得出其固液界面能温度依赖性系数，对比两种固溶度不同合金的固液界面能温度依赖性，从而揭示固溶度对合金固液界面能温度依赖性的影响。最后，将本文结果与文献对比，讨论本文结果的可靠性。

1 实验材料与方法

1.1 二面角法基本原理与二面角理论分布

图 1 为二面角法测量的基本原理，被三个晶粒包围的液相在平衡状态下会逐渐演化为图 1a 所示结构，并且在尖端处存在如图 1b 所示的Young-Laplace[17]力平衡关系。根据该关系可以得到式(1)中的固液界面能与晶界能的比值同二面角的角度大小的关系：

$$\rho=\frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{SS}}=\frac{1}{2\cos\frac{\varphi}{2}} \tag{1}$$

式中，γ_{SL} 为固液界面能；γ_{SS} 为晶界能；φ 为二面角的度数。ρ 值代表了相对固液界面能，由力平衡关系决定，通过测量 φ 的大小来反映该值的大小。

在测量由 3 个晶粒间的液相所形成的二面角时，所观测的实际上是由抛光面决定的随机截面截得的夹角，这导致同一个二面角由于截面角度的变化导致实测二面角的大小不同。Harker 和 Parker[13]指出这种随机截面获得的二面角在统计学上满足如下的特定分布，其表达式为：

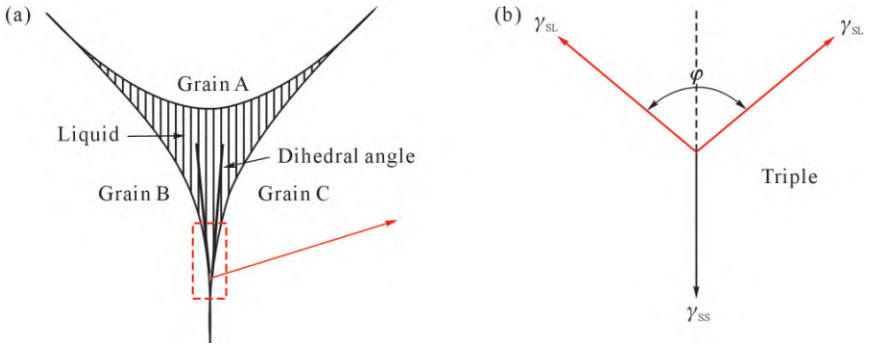


图 1 二面角法示意图：(a) 理想二面角形态；(b) 二面角力平衡关系

Fig.1 Schematic diagram of the dihedral angle method: (a) regular shape of the dihedral angle; (b) force equilibrium of the dihedral angle

中国知网 https://www.cnki.net

$$F(\varphi_E,\varphi)=\frac{2}{\pi}\left\{\int_K^1\frac{1}{2}\arccos\left[\frac{2}{t}\left(\frac{\sin\varphi\cdot\sqrt{1-t}}{\tan\varphi_E}-\cos\varphi\right)+\cos\varphi\right]dt+C\right\} \tag{2}$$

式中，φ_E 为随机截面下测量所得的角度；$F(\varphi_E,\varphi)$ 是在给定 φ 下观测二面角小于或等于 φ_E 的概率。在该式中，随 φ 和 φ_E 的大小不同，对应的 K 和 C 值也会发生变化，对应关系如下：

$$\varphi=\varphi_E:\ K=0,\ C=0 \tag{3}$$

$$\varphi>\varphi_E:\ K=\frac{2(\cos\varphi_E-\cos\varphi)}{(1-\cos\varphi)(1+\cos\varphi_E)},\ C=0 \tag{4}$$

$$\varphi<\varphi_E:\ K=\frac{2(\cos\varphi_E-\cos\varphi)}{(1-\cos\varphi)(1+\cos\varphi_E)},\ C=\frac{2K}{\pi} \tag{5}$$

因此，简单的以测量所得的算数平均值代替二面角的大小并不准确，Riegger 和 Van Vlack[18]在对该分布特性的研究中指出，在样本容量较大时，采用中位数代替二面角的误差远小于使用平均值。为确保中位数代表二面角的准确性，本实验的每个样本容量均控制在 150 个以上，该条件下，使用中位数代表二面角真实值的误差可控制在±1°以内[14]。

1.2　合金成分设计及二面角测量

在选择合金体系时，考虑到反常固液界面能的温度依赖性通常出现在难固溶体系中，首先选取固溶度较低的合金作为研究对象。在之前的研究中，Wang 等[9]通过分子动力学模拟计算了 Al-Sm 合金的固液界面能随温度的变化关系，而 Eustathopoulos 等[15]则通过二面角法实验测量了 Al-Sn 合金的相对固液界面能。这两种合金均为典型的难固溶体系，且均表现出固液界面能的负温度依赖性，因此选用这两种合金都便于与文献结果对比。然而，由于 Al-Sm 合金共晶温度较高，其固液两相区温度区间较窄(约 50 K)，在设定实验温度时，各实验点之间的温差过小，可能影响实验精度。因此，最终选用两相区温度范围较大的 Al-Sn 合金。为对比研究，同时选取在铝合金体系中广泛研究的 Al-Cu 合金作为高固溶度体系的代表。通过 Pandat 计算的 Al-Sn 和Al-Cu 合金相图如图 2 所示，可以看出，Sn 在 Al 中的固溶度极小，最大固溶度约为 0.7%，而 Cu 在 Al 中的最大固溶度约为 6%(质量分数)。制备二面角时，需控制样品内的液相体积分数在 3%~8%之内，以保证所制样品中二面角的数量以及质量。设计不同实验温度后，利用 Pandat 进行点平衡计算，确定各温度下液相体积分数为 3%~8%的合金成分见表 1。

合金制备采用真空电弧熔炼炉，经反复熔炼 4 次保证原料混合均匀，避免试样中存在宏观偏析，原料的纯度均在 99.99%以上。经浇铸后得到 8 mm×12 mm×60 mm 的长方体试样，利用电火花线切割将样品分割成长为 10 mm 的块体。将所制样品放入真空度在 0.1 Pa 以下的石英管中进行真空封管，随后将封管试样在预定温度下进行热处理实验，将试样随炉以 10 ℃/min 的恒定速率将样品加热至对应温度(表 1)，在保温足够长时间后将样品快速沉入水中淬火，以保持半固态的晶界形态。值得注意的是，不同合金获得稳态二面角所需的保温时间不同。经预实验得到的两种合金在不同温度下获得稳态二面角所需的保温时间如表 1 所示，Al-Cu 合金的保温时间为 8~16 h，Al-Sn 合金的保温时间为 48~72 h。试样

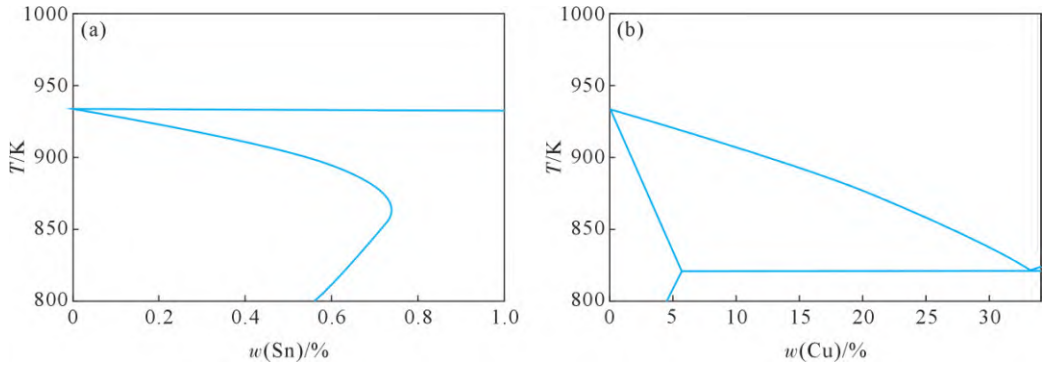


图 2　Pandat 计算两合金相图：(a) Al-Sn 合金相图；(b) Al-Cu 合金相图

Fig.2　Phase diagram of two alloys calculated via Pandat: (a) Al-Sn alloy; (b) Al-Cu alloy

表 1 样品成分，热处理参数及液相体积分数

Tab.1 Composition of the samples, heat treatment parameters and volume fraction of the liquid phase

Composition(Al-X)/wt.%	Sn5	Sn10	Sn10	Sn10	Sn15	Cu2	Cu5	Cu5	Cu8	Cu8
F_L/vol.%	6.4	6.5	5	4.4	6.3	2.8	5.7	3.2	7.9	6.7
T/K	875	860	850	840	825	900	860	850	840	825
t/h	48	48	48	72	72	8	8	12	12	16

Note: F_L—volume fraction of liquid phase, T—heat treatment temperature, t—heat treatment time

中国知网　https://www.cnki.net

经热处理后沿试样中间用电火花线切割将其切开，随后用多道水磨砂纸磨至 4000 目，使用西北理化所研发的铝合金专用抛光液抛光至镜面，之后利用 Keller 试剂 (2.5% HNO_3、1.5% HCl、1% HF 和 95% H_2O，体积分数)腐蚀合适时间后，使用激光共聚焦光学显微镜和 TESCAN 聚焦离子束扫描电镜 (SEM)观测二面角。所得图片使用 MATLAB 中的图像处理模块编写程序进行二面角的测量，处理流程如图 3 所示。首先，根据灰度阈值将原始图片(图 3a)二值化得到图 3b，再经过降噪处理得到图 3c，随后提取图 3c 中的黑色区域与白色区域的边界的坐标绘制于图 3d 中，最后拟合图 3d 中所得的集中在 x 正轴方向前 1/3 的数据点，得到两条代表晶界的直线，并计算这两条直线的夹角作为该角的测量值。

2 实验结果及讨论

2.1 二面角测量分布

图 4 展示的是两种合金在不同温度下的二面角形态。可以看出，随着温度的升高，二面角均逐渐减小，形状由球面三角状转变为三叉星状。这是由于随着温度的升高，固液界面能与晶界能的比值变小，在三晶交处的力平衡关系发生变化，二面角逐渐变得尖锐。从图中可以看出，所制备的二面角尖端处平直，且整体形貌与图 1 中相似，证明制备的样品中固液界面基本达到稳态。

在对每个样品中的二面角进行表征后，结合前文所述的图像处理方法，精确测量了不同样品中的二面角数值，将结果整理得到如图 5 所示的两种合金在不同温度下的二面角样本分布。图中红色虚线为根据式(2)计算得到的二面角理论分布曲线，其中理论分布计算中所采用的理论二面角值为测量分布的中位数。从图中可以看出，测量分布的峰值普遍略低于理论分布，可能是由于固液界面能与晶界能的各向异性以及测量误差共同导致的偏差。此外，由于本研究中二面角样品制备温度较高，此时二面角偏小，也是造成实测分布与理论分布不同的原因之一。由图 5 可以看出，随着温度从 825 K 升高至 875 K，Al-Sn 合金中的二面角从 27°逐渐减小到 8°。随着温度从 830 K 升高至 900 K，Al-Cu 合金中的二面角逐渐从 20°降低到 5°。由式(1)可知，随着二面角的减小，固液界面能与晶界能的比值也减小。因此，随着温度的升高，固液界面能与晶界能的比值减小。

2.2 相对固液界面能随温度的变化关系

将二面角数据统计结果的样本中位数作为二面角的测量值，经式(1)计算后得到两种合金中相对固液界面能与温度的关系如图 6 所示，两种合金的相对固液界面能都随着温度的升高而降低，Al-Sn 合金的相对固液界面能随温度降低的速率要大于 Al-Cu 合金。随着温度的升高，ρ 值会逐渐降低到 0.5，此时，二面角刚好为 0°，也就是晶界能恰好等于两倍的固液界面能，此时的温度为晶界预熔温度[19]。

在之前的研究中已经有学者通过二面角测量了

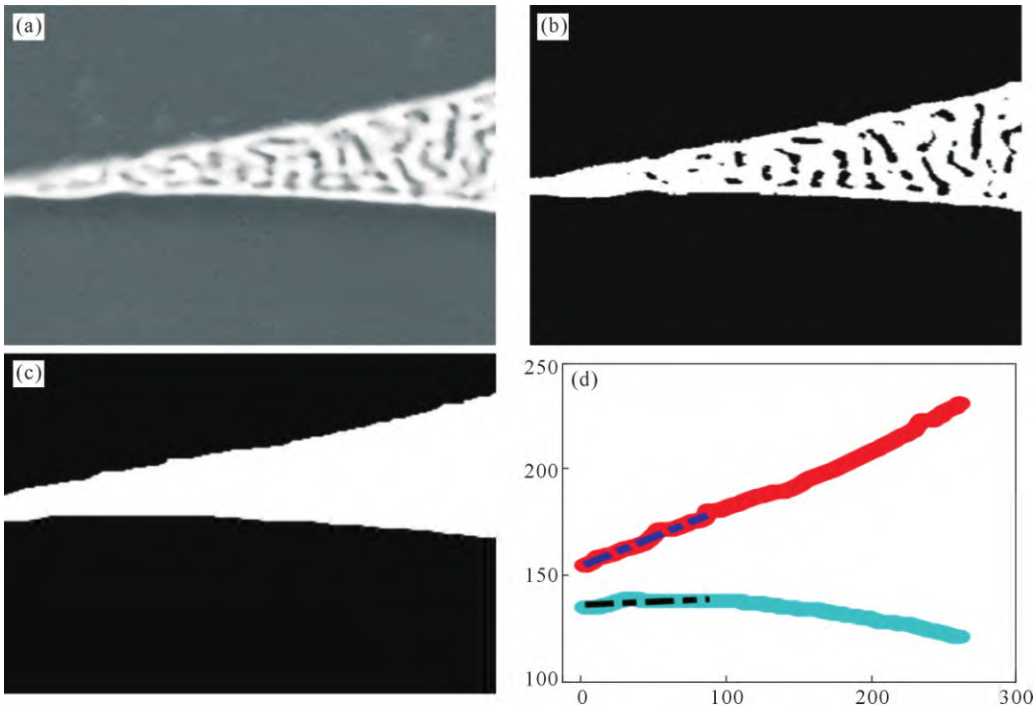


图 3 二面角的测量过程：(a) 原始图片；(b) 二值图；(c) 降噪二值图；(d) 晶界坐标图

Fig.3 Measurement process of the dihedral angle: (a) original image; (b) binary image; (c) denoised binary image; (d) grain boundary coordinate diagram

中国知网 https://www.cnki.net

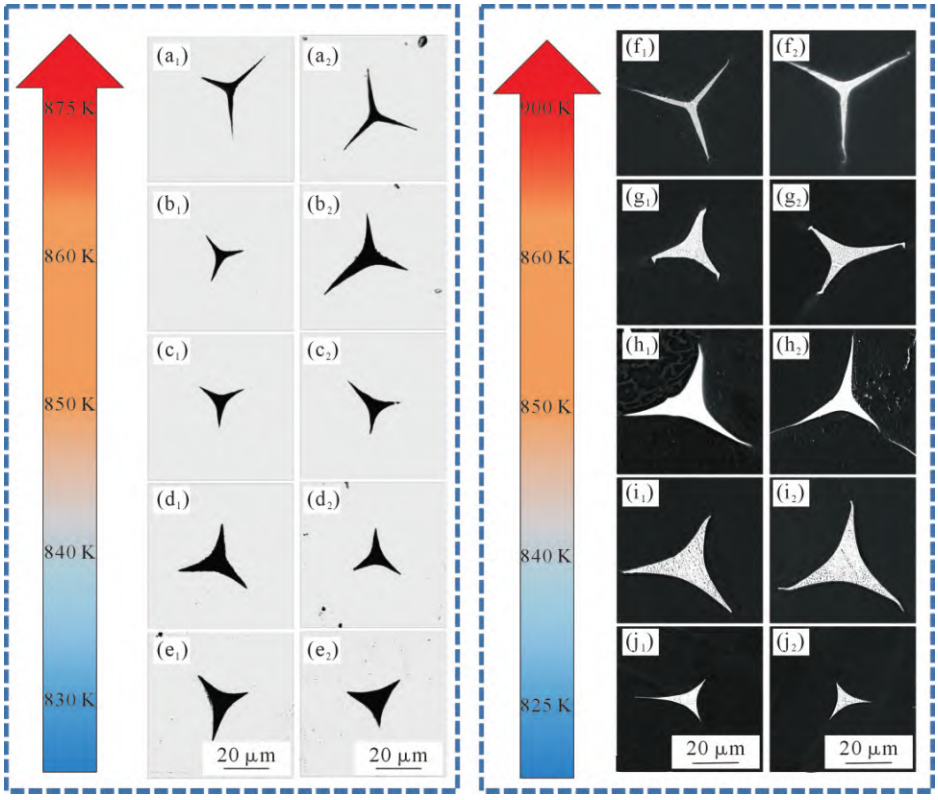


图 4　Al-Sn 和 Al-Cu 合金在不同温度下的二面角：Al-Sn (a_1, a_2) T=875 K; (b_1, b_2) T=860 K; (c_1, c_2) T=850 K; (d_1, d_2) T=840 K; (e_1, e_2) T=825 K; Al-Cu (f_1, f_2) T=875 K; (g_1, g_2) T=860 K; (h_1, h_2) T=850 K; (i_1, i_2) T=840 K; (j_1, j_2) T=825 K

Fig.4　The dihedral angle of two alloys at different temperatures: Al-Sn (a_1, a_2) T=875 K; (b_1, b_2) T=860 K; (c_1, c_2) T=850 K; (d_1, d_2) T=840 K; (e_1, e_2) T=825 K; Al-Cu (f_1, f_2) T=875 K; (g_1, g_2) T=860 K; (h_1, h_2) T=850 K; (i_1, i_2) T=840 K; (j_1, j_2) T=825 K

Al-Sn 合金的固液界面能温度依赖性，为了验证本研究的数据可靠性，将其与本研究数据进行对比并展示于图 7 中。可以看出，文献中测量数据的温度区间为(500 K, 900 K)，温度区间较大且包含低温区，而本研究所测量的实验数据集中于(825 K, 875 K)，温度区间较小且温度较高。Camel 等[20]指出，在很宽的温度范围内固液界面能几乎不可能是温度的线性函数，在低温区 ρ 值随温度的降低出现一种渐进行为，而高温区 ρ 值随温度的变化而变化，从图 7 可以发现类似的现象，在温度降低到 600 K 以下时，ρ 值逐渐稳定在 0.61 左右，而在温度大于 650 K 时随着温度的升高 ρ 值稳定的下降。将文献[20]中同温度区间内的测量结果与本实验对比发现，本实验中的 Al-Sn 合金的相对固液界面能均比文献中测量结果小。

2.3　固液界面能温度依赖性系数计算

图 6 仅展示了相对固液界面能随温度变化的关系，描述了固液界面能与晶界能比值随温度的变化规律，并不能直接反映固液界面能随温度变化。为描述这一关系，可以采用 Stickels 和 Hucke[14]提出的一种定量化计算方法。该方法做出了如下假设：系统中所有热力学性质，特别是固液界面能和晶界能，仅与温度有关，并且在实验测量的温度范围 ΔT 内与 T 呈线性关系。基于该假设可得：

$$\rho(T)=\frac{\gamma_{SL}(T)}{\gamma_{SS}(T)}=\frac{\frac{d\gamma_{SL}}{dT}\cdot(T-T^*)+\gamma_{SL}^*}{\frac{d\gamma_{SS}}{dT}\cdot(T-T^*)+\gamma_{SS}^*} \tag{6}$$

式中，T 为温度；T^* 为参考温度；γ_{SL}^* 和 γ_{SS}^* 分别为参考温度下 γ_{SL} 和 γ_{SS} 对应的参考值。为了得到固液界面能温度依赖性系数，进一步变换可得：

$$\left(\frac{1}{\rho(T)}-\frac{1}{\rho^*(T^*)}\right)^{-1}=\frac{(\gamma_{SL}^*)^2}{\left(\frac{d\gamma_{SS}}{dT}\gamma_{SL}^*-\frac{d\gamma_{SL}}{dT}\gamma_{SS}^*\right)}(T-T^*)^{-1}+\frac{\frac{d\gamma_{SL}}{dT}\gamma_{SL}^*}{\left(\frac{d\gamma_{SS}}{dT}\gamma_{SL}^*-\frac{d\gamma_{SL}}{dT}\gamma_{SS}^*\right)} \tag{7}$$

式中，$\rho^*(T^*)$为参考温度 $\rho(T)$对应的参考值。并且从式(6)可以看出，想要得到 $d\gamma_{SL}/dT$，只需以$(T-T^*)^{-1}$ 和 $(1/\rho-1/\rho^*)^{-1}$ 为变量拟合，可得下式：

$$\frac{d\gamma_{SL}}{dT}=\frac{b}{m}\gamma_{SL}^* \tag{8}$$

式中，m 和 b 分别由下式给出，分别为代表了拟合直线的斜率和纵截距：

$$m=\frac{(\gamma_{SL}^*)^2}{\left(\frac{d\gamma_{SS}}{dT}\gamma_{SL}^*-\frac{d\gamma_{SL}}{dT}\gamma_{SS}^*\right)} \tag{9}$$

中国知网　https://www.cnki.net

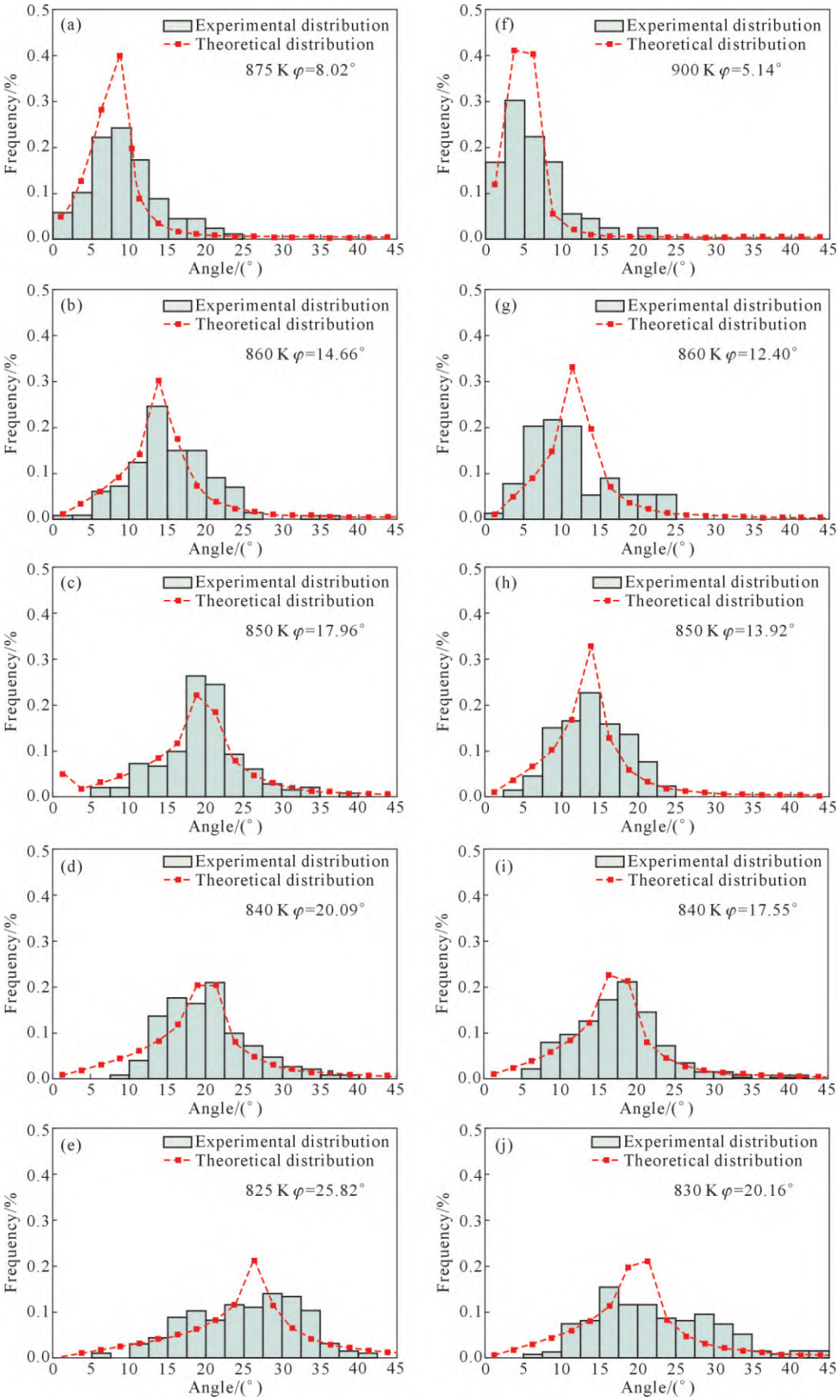


图 5 两种合金在不同温度下的二面角分布统计结果:(a~e) 温度从 875 K 到 825 K 时 Al-Sn 合金二面角分布;(f~j) 温度从 900 K 到 830 K 时 Al-Cu 合金二面角分布

Fig.5 Statistical results of the dihedral angle distributions of the two alloys at different temperatures: (a~e) distributions of the diheral angle in the Al-Sn alloy with temperature varying from 875 K to 825 K; (f~j) distributions of the diheral angle in the Al-Cu alloy with temperature varying from 900 K to 830 K

中国知网 https://www.cnki.net

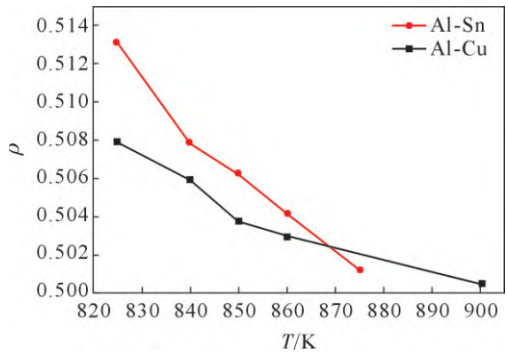


图 6　Al-Sn 和 Al-Cu 合金中相对固液界面能与温度的关系

Fig.6　Relationship between relative solid/liquid interfacial energy and temperature

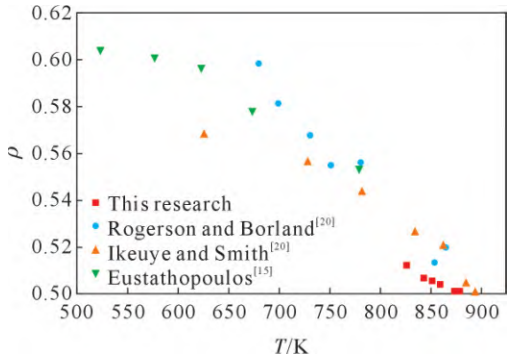


图 7　Al-Sn 合金相对固液界面能数据对比

Fig.7　Relative solid/liquid interfacial energy for the Al-Sn alloy

$$b=\frac{\frac{\mathrm{d}\gamma_{SL}}{\mathrm{d}T}-\gamma_{SL}^{*}}{\left(\frac{\mathrm{d}\gamma_{SS}}{\mathrm{d}T}\gamma_{SL}^{*}-\frac{\mathrm{d}\gamma_{SL}}{\mathrm{d}T}\gamma_{SS}^{*}\right)} \tag{10}$$

基于上述关系[14]，以图 6 数据为基础可计算固液界面能的温度依赖性系数。首先，需要确定参考温度及其对应的固液界面能数值，这可通过对已有数据外推及查阅文献得到。通过将图 6 中相对固液界面能与温度的关系外推至晶界预熔时，可获得 Al-Sn 和 Al-Cu 合金分别在 880 和 930 K 时，ρ=0.5，此时二面角消失，且晶界能恰好等于两倍的固液界面能。因此将 Al-Sn 合金的参考温度设为 880 K，Al-Cu 合金的参考温度 T^{*} 设为 930 K。Eustathopoulos 等[15]给出了 Al-Sn 合金两相区晶界能随温度变化的关系为：

$$\gamma_{SS}(T)=625-0.30T \tag{11}$$

基于该关系可以得到 Al-Sn 合金在 880 K 时的晶界能为 361 mJ/m^2，因此将在 880 K 时 Al-Sn 合金的参考固液界面能定为 180.5 mJ/m^2。对于 Al-Cu 合金，930 K 接近纯 Al 的熔点，因此将纯铝的熔点和固液界面能分别作为Al-Cu 合金的参考温度和参考固液界面能，纯铝在熔点处的固液界面能值为 135.9 mJ/m^2[21]。

基于上述方法对 Al-Sn 合金和 Al-Cu 合金数据点进行计算，结果如图 8 所示。可以看出两合金的数据线性关系较为明显，Al-Sn 合金的计算结果得到 m 和 b 分别为正值和负值，而 Al-Cu 合金的计算结果得到 m 和 b 都为正值，结合式(7)可以确定 Al-Sn 合金固液界面能的温度依赖性系数为负而 Al-Cu 合金为正。所得两合金中 m 和 b 的拟合结果如表 2 所示，得到 Al-Sn 合金固液界面能温度依赖性系数为 -1.27 mJ/(m^2·K)，Al-Cu 合金的固液界面能温度依赖性系数为 1.23 mJ/(m^2·K)。

表2 两合金体系计算结果及参考数据

Tab.2 Calculated and reference data for the two alloy systems

Alloy	Al-Sn	Al-Cu
m	1 983.5 K^{-1}	20 557.8 K^{-1}
b	-14.0	185.4
T^{*}	880 K	930 K
γ_{SL}^{*}	180.5 mJ/m^2	135.9 mJ/m^2
(T_{min}, T_{max})	(825 K, 875 K)	(830 K, 900 K)
$\mathrm{d}\gamma_{SL}/\mathrm{d}T$	-1.27 mJ/(m^2·K)	1.23 mJ/(m^2·K)

2.4　分析讨论

本文结果显示，Al-Sn 与 Al-Cu 合金的固液界面能在相似的温度区间内分别表现出了负的和正的温度依赖性。在之前的研究中，已经发现存在该类固液界面能负温度依赖性的合金有 Al-Sm[22]、Cu-Zr[23]和 Al-Sn[20]等，而固液界面能正温度依赖性

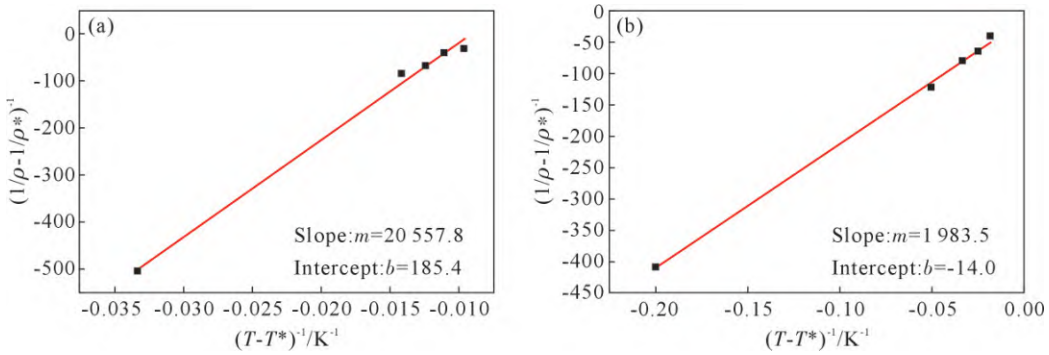


图 8　两合金测量数据根据式(6)的拟合结果：(a) Al-Sn 合金；(b) Al-Cu 合金

Fig.8　Fitting results for two alloys according to equation (6): (a) Al-Sn alloy; (b) Al-Cu alloy

中国知网　https://www.cnki.net

存在于 Fe-Cr[8]和 Cu-Ni[7]等合金中，通过对比相图可以发现，存在负固液界面能温度依赖性的合金体系中，溶质在溶剂中的固溶度均在 1%以下。因此可以推断，在难固溶体系中更容易出现这种负固液界面能温度依赖性。

尽管目前尚未对不同固溶度合金的固液界面能温度依赖性开展系统性对比，但 Eustathopoulos 等[15]已报道了 Al-Sn 合金固液界面能温度依赖系数的测量结果。为验证本文研究结果的可靠性，本文将所获数据与该文献报道值进行对比分析。发现文献中所测得 Al-Sn 合金的固液界面能温度依赖性系数为 -0.29 mJ/(m^2·K)，与本文的结果 -1.27 mJ/(m^2·K)相差近 3 倍。尽管两项研究采用的计算方法一致，均对选定温度区间内的固液界面能随温度变化关系进行了线性化处理，但文献中所选用的温度区间为(650 K, 850 K)，而本文所选用的温度区间为(830 K, 875 K)，这一差异可能是导致结果不同的主要原因。Camel 等[20]通过二面角法分别计算了(500 K, 600 K)和(650 K, 850 K)内 Al-Sn 合金的固液界面能温度依赖性系数，发现二者相差 1 倍之多，说明 Al-Sn 合金的固液界面能温度依赖性系数会随温度的变化而变化。因此选择合适的温度区间是保证计算结果可靠的关键，选用的温度区间越小，结果应当越准确，原因在于当温度区间较大时，计算方法中的线性假设条件与实际情况偏差较大。综上所述，本文的结果比文献中的计算结果更加准确，但是只能代表在(830 K, 875 K)内 Al-Sn 合金的固液界面能温度依赖性。

Al-Cu 合金由于没有其他文献直接测量其温度依赖性的数值，将本文测量结果转化为固液界面能与温度的关系式：

$$\gamma_{SL}(T)=1.23\ T-1008 \tag{12}$$

并与分子动力学[24]计算的以及晶界凹槽法[25]测定的 Al-Cu 合金的固液界面能对比，结果如图 9 所示。从图中可以看出，温度在 880 K 以上时本文结果与分子动力学计算结果吻合较好，而 880 K 以下偏差较大。温度在 830 K 以下时，本文结果完全偏离晶界凹槽法实验测量结果，不具备参考价值。这是由于计算该关系式时对固液界面能温度依赖性做了线性假设，且对于 Al-Cu 合金的计算中线性假设的参考点选在 930 K，离参考点温度越近结果越准确，因此出现了在低温下与文献中数值完全偏离的现象。所以本文的结果仅能代表在高温 Al-Cu 合金的固液界面能温度依赖性系数，在 850 K 以下则完全失去参考价值。

在计算过程中，参考温度的选取对计算结果有着不可忽略的影响，原因在于该计算方法的前提是假设参考温度附近系统的热力学参数均与温度线性相关，这必然导致离参考点越近，计算结果越准确。另外，实验数据的温度区间也决定了计算结果的准确性，温度区间越小，结果越准确。

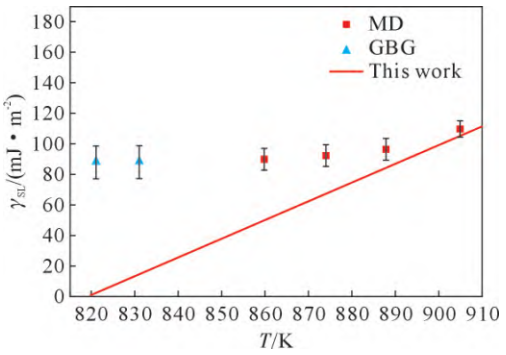


图 9 Al-Cu 合金固液界面能数据对比

Fig.9 Comparison of the solid-liquid interface energy data of the Al-Cu alloys

3 结论

(1)通过二面角法测量了 Al-Sn 合金与 Al-Cu 合金的固液界面能温度依赖性系数，Al-Sn 合金在(825 K, 875 K)区间内的固液界面能温度依赖性系数为 -1.27 mJ/(m^2·K)，Al-Cu 合金在(825 K, 900 K)区间内的固液界面能温度依赖性系数为 1.23 mJ/(m^2·K)。

(2)两种固溶度相差较大的合金体系中固液界面能温度依赖性相反，反映了固液界面能负温度依赖性的出现与溶质原子的固溶度存在潜在的关系。但是本研究仅局限于 Al 合金体系，未能产生推广性的结论。

(3)在本研究中，参考温度及实验温度区间的选取对结果有至关重要的影响。参考温度直接决定了计算结果数值的大小，而实验温度区间则决定了计算结果的准确性。

参考文献：

[1] JAKSON K A. Kinetic processes: Crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[2] DANTZIG J A, RAPPAZ M. Solidification[M]. Lausanne: EPFL Press, 2009.

[3] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of solidification[M]. Enfield: Trans Tech Publications, 1998.

[4] TURNBULL D. Correlation of liquid-solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets[J]. The Journal of Chemical Physics, 1950, 18(5): 769.

[5] SPAEPEN F. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems[J]. Acta Metallurgica, 1975, 23(6): 729-743.

[6] JIAN Z Y, LI N, ZHU M, CHEN J, CHANG F E, JIE W Q. Tem-

中国知网 https://www.cnki.net

perature dependence of the crystal-melt interfacial energy of metals[J]. Acta Materialia, 2012, 60(8): 3590-3603.

[7] QI C, XU B, KONG L T, LI J F. Solid-liquid interfacial free energy and its anisotropy in the Cu-Ni binary system investigated by molecular dynamics simulations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1073-1080.

[8] UENO K, SHIBUTA Y. Composition dependence of solid-liquid interfacial energy of Fe-Cr binary alloy from molecular dynamics simulations[J]. Computational Materials Science, 2019, 167: 1-7.

[9] WANG L, HOYT J J, WANG N, PROVATAS N, SINCLAIR C W. Controlling solid-liquid interfacial energy anisotropy through the isotropic liquid[J]. Nature Communications, 2020, 11: 724.

[10] HOYT J J, RAMAN S, MA N, ASTA M. Unusual temperature dependence of the solid-liquid interfacial free energy in the Cu-Zr system[J]. Computational Materials Science, 2018, 154: 303-308.

[11] TURNBULL D. Formation of crystal nuclei in liquid metals[J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(10): 1022-1028.

[12] **王理林,王方志,林鑫,王猛,黄卫东. 丁二腈固/液界面能的测量**[J]. **铸造技术**,2007, 28(6): 758-760.
WANG L L, WANG F Z, LIN X, WANG M, HUANG W D. Measurement of solid-liquid interfacial energy of succinonitrile[J]. Foundry Technology, 2007, 28(6): 758-760.

[13] HARKER D, PARKER E R. Grain shape and grain growth[J]. Transactions of the American Society for Metals, 1945, 34: 156-201.

[14] STICKELS C A, HUCKE E E. Some effects of temperature and hydrostatic pressure on interfacial tensions in the nickel-lead system[J]. Transactions of the Metallurgical Scoiety of AIME, 1964, 230: 20-27.

[15] EUSTATHOPOULOS N, COUDURIER L, JOUD J C, DESRÉ P. Tension interfaciale solide-liquide des systémes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In[J]. Journal of Crystal Growth, 1976, 33(1): 105-115.

[16] PASSERONE A, SANGIORGI R. Solid-liquid interfacial tensions by the dihedral angle method. A mathematical approach[J]. Acta Metallurgica, 1985, 33(5): 771-776.

[17] HERRING C. Surface tension as a motivation for sintering[M]//BALL J M, KINDERLEHRER D, PODIO-GUIDUGLI P, SLEMROD M. Fundamental Contributions to the Continuum Theory of Evolving Phase Interfaces in Solids. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999: 33-69.

[18] RIEGGER O K, VAN VLACK L H. Dihedral angle measurement[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218: 933-935.

[19] TORABI RAD M, BOUSSINOT G, APEL M. Geometry of triple junctions during grain boundary premelting[J]. Physical Review Letters, 2021, 127: 225701.

[20] CAMEL D, EUSTATHOPOULOS N, DESRÉ P. Chemical adsorption and temperature dependence of the solid-liquid interfacial tension of metallic binary alloys[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(3): 239-247.

[21] YAN R, MA S D, SUN W Z, JING T, DONG H B. The solid-liquid interface free energy of Al: A comparison between molecular dynamics calculations and experimental measurements[J]. Computational Materials Science, 2020, 184: 109910.

[22] WANG L, HOYT J J. Layering misalignment and negative temperature dependence of interfacial free energy of B2-liquid interfaces in a glass forming system[J]. Acta Materialia, 2021, 219: 117259.

[23] 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.

[24] AZIZI G, KAVOUSI S, ASLE ZAEEM M. Interactive effects of interfacial energy anisotropy and solute transport on solidification patterns of Al-Cu alloys[J]. Acta Materialia, 2022, 231: 117859.

[25] BÖYÜK U, ENGIN S, MARAŞLI N. Novel experimental technique to observe equilibrated grain boundary groove shapes in opaque alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476(1-2): 213-219.

(责任编辑:杨浩雪)

中国知网　https://www.cnki.net