

基于 Wenzel 模型的粗糙界面异质形核分析*

郑浩勇 王 猛[†] 王修星 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2010年9月13日收到; 2010年10月10日收到修改稿)

异质形核是形核发生的主要形式. 经典形核理论对基底界面作了理想化平面假设, 然而实际异质形核体系中理想平直的固体界面是不存在的, 这导致了异质形核描述与实际情况的偏差. 考察了固相晶胚在非平整界面上的异质形核过程, 基于 Wenzel 润湿模型, 分析了非理想界面的粗糙度因子对固相晶胚形核功的影响规律. 结果表明: 当基底与晶核之间的本征润湿角小于 90° 时, 基底界面越粗糙越有利于形核; 本征润湿角大于 90° 时, 基底界面越粗糙越不利于形核. 同时, 游离晶胚在基底上润湿是球冠晶胚形成的重要途径, 粗糙界面润湿过程中界面自由能的变化会对形核产生重要影响.

关键词: 异质形核, 粗糙界面, Wenzel 模型, 润湿过程

PACS: 64. 60. Q - , 68. 08. Bc, 68. 35. Rh, 82. 60. Nh

1. 引言

形核是结晶(凝固、凝华、沉淀)、冷凝与沸腾等相变过程发生的初始阶段^[1-8]. Volmer 和 Weber 针对饱和蒸汽冷凝成液滴的形核过程, 提出了最早的形核理论. 之后, Becker 和 Döring 在动力学上对该理论进行了发展^[4,5], Turnbull 等^[6,7] 将冷凝过程中建立的经典形核理论(CNT)推广到液/固相变. 目前 CNT 已经广泛用于形核过程的定性描述, 在深过冷相关的研究中, 均质形核理论描述与实验结果符合很好^[7]; 在异质形核过程中, 由于基底的存在, 研究对象相对复杂, 还未能建立完善的理论描述. Turnbull^[7] 提出光滑基底尺寸必须大于该过冷度下的临界晶核直径; Quested 和 Greer^[9] 对 Turnbull 模型进行了修正, 提出非热形核的自由生长模型, 即基底上初始球冠状晶胚自发长大必须具备和基底整体尺寸相关的临界过冷度; Fletcher^[10] 对凸面基底上的异质形核过程进行研究时, 通过分析润湿角、基底颗粒半径与临界晶胚半径比的关系, 给出了基底颗粒尺寸对形核的影响; 文献[11]分析界面起伏对形核影响时认为, 临界晶核半径与润湿角一

定的条件下, 裂缝、凹陷等凹面处更有利于形核. 由于热历史作用和凹面几何形状的影响, 部分凹陷处的晶胚在过热条件下仍能存留, 在后续过冷条件下达到临界晶核半径即可成为稳定生长的晶核^[12]. 本课题组在采用透明模型合金研究激冷表面等轴晶起源时发现, 经过砂纸打磨的粗糙表面形核具有明显的局域性^[13], 表明基底微观结构对形核点的选择有着重要影响. 张华伟和李言祥^[14] 以熔体中均质形核、夹杂物的平表面和圆锥形凹坑三种典型模型对气泡形核机理进行了理论分析, 认为圆锥形凹坑的锥顶角大小对形核难易程度产生明显影响. 在核态沸腾中也认为基底凹陷有利于气泡核心存留, 凹坑几何形状影响形核密度, Qi 等^[3] 试图通过建立圆锥形凹坑开口半径、深度、锥角几个判据来预测形核点密度, 但其预测结果与实验结果未能取得一致. 这些研究表明, 实际的异质形核过程不能通过上述已经建立的简单判据来实现完全定量的描述.

异质形核受到晶胚与已有基底之间接触特性的影响. 现有异质形核理论在平滑基底界面的隐含假设下, 采用了 Young's 润湿方程对形核功进行分析. 考虑到实际基底界面往往存在各种尺度的结构起伏, 此时适用于平滑界面的 Young's 润湿方程已经无法准确描述粗糙界面与晶核的接触特性; 根据

* 国家自然科学基金(批准号:50901061, 50771083)和凝固技术国家重点实验室基金(批准号:02-TZ-2008, 36-TP-2009)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangmeng@nwpu.edu.cn

Wenzel 模型对粗糙界面润湿性的描述进行推断, 界面粗糙度对基底和晶核的接触特性有重要作用, 由此可能影响形核过程及形核点的选择. 本文将讨论异质形核过程中界面粗糙度对晶胚/基底润湿角、形核功和界面自由能的影响规律, 从热力学角度分析形核的难易程度. 另外, 考虑基底对游离晶胚的俘获作用, 分析游离晶胚在粗糙基底界面润湿过程中的能量变化规律, 以进一步明确基底微观形貌对异质形核的影响规律.

2. 粗糙界面异质形核热力学分析

异质形核过程中, 晶核往往依附于基底界面形成, 达到平衡状态时, 理想光滑基底界面上形成的晶胚与基底之间的本征润湿角 θ 满足 Young's 方程

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{CL} - \gamma_{CS}}{\gamma_{SL}}, \quad (1)$$

式中 $\gamma_{SL}, \gamma_{CL}, \gamma_{CS}$ 分别为晶胚/母相、基底/母相和基底/晶胚界面的比界面能.

实际基底界面存在各种尺度的起伏, 假设基底界面存在比晶胚尺度更小的微细结构, 晶胚与基底之间的表观润湿角将偏离(1)式给出的本征润湿角描述. 基于 Wenzel 模型^[15], 粗糙界面表观润湿角 θ^* 与本征润湿角 θ 之间的关系为

$$\cos\theta^* = \frac{f(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})}{\gamma_{SL}} = f\cos\theta, \quad (2)$$

式中 f 为基底界面的粗糙度因子, 为实际表面积与投影面积之比.

根据式(2)可以绘制曲线描述粗糙度因子对晶胚/基底表观润湿角的影响, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出: 晶胚/基底之间的表观润湿角不仅取决于晶胚/基底材料所决定的本征润湿角, 同时还受到界面的微细结构起伏的影响. 当本征润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时, 表观润湿角随粗糙度因子的增大而减小; 当本征润湿角 $\theta = 90^\circ$ 时, 粗糙度因子对润湿性没有影响; 当本征润湿角 $\theta > 90^\circ$ 时, 表观润湿角随粗糙度因子的增大而增大.

粗糙界面对晶胚润湿性有重要影响, 而经典形核理论忽略了基底界面微观结构对形核的作用, 可能导致偏差. 以下将以零尺寸晶胚为起点, 临界晶核半径为终点, 引入粗糙度因子对异质形核势垒进行热力学分析, 讨论不同本征润湿条件下粗糙度因子对异质形核势垒的影响规律, 从热力学角度分析粗糙基底界面异质形核过程的能量变化规律.

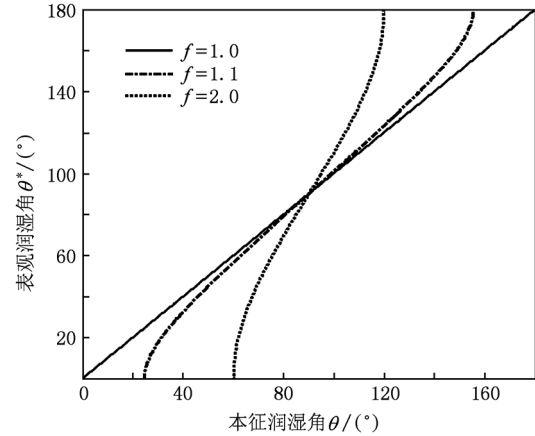


图 1 粗糙度因子对晶胚/基底表观润湿角的影响

粗糙基底界面上异质形核时, 假定晶胚完全填满基底界面并与基底形成表观润湿角 θ^* , 在界面起伏波动较小的情况下其对晶胚体积的影响可以忽略, 此时球冠的体积和外表面面积可以基于理想平界面进行处理. 如图 2 所示, 对于半径为 R 的球冠, 可分别描述其体积及各界面的面积如下: 球冠晶胚体积 V 可表示为

$$V = \frac{\pi R^3}{3}(1 - \cos\theta^*)^2(2 + \cos\theta^*). \quad (3)$$

球冠外表面面积 S 可表示为

$$S = 2\pi R^2(1 - \cos\theta^*). \quad (4)$$

基底与晶胚的接触面积 A 可表示为

$$A = f\pi R^2(1 - \cos^2\theta^*). \quad (5)$$

晶胚形成前后的界面自由能变化 ΔG_s 可表示为

$$\Delta G_s = \gamma_{SL}2\pi R^2(1 - \cos\theta^*) + (\gamma_{CS} - \gamma_{CL})f\pi R^2(1 - \cos^2\theta^*). \quad (6)$$

将(2)式代入(6)式得

$$\Delta G_s = \gamma_{SL}\pi R^2(1 - \cos\theta^*)^2(2 + \cos\theta^*). \quad (7)$$

晶胚形成前后体积自由能变化 ΔG_v 可表示为

$$\Delta G_v = \Delta g_v \pi R^3 \cdot [(1 - \cos\theta^*)^2(2 + \cos\theta^*)/3], \quad (8)$$

式中 Δg_v 为固、液单位体积的自由能差. 由(7), (8)式得到总自由能变化为

$$\Delta G_{het} = [(4\pi R^3/3)\Delta g_v + 4\pi R^2\gamma_{SL}] \times [(1 - \cos\theta^*)^2(2 + \cos\theta^*)/4]. \quad (9)$$

令 $d\Delta G_{het}/dR = 0$, 得临界晶核半径为

$$R^* = (2 \cdot \gamma_{SL})/\Delta g_v. \quad (10)$$

这表明界面粗糙度并不对临界晶核半径产生影响. 将(10)式代入(9)式即得到粗糙界面异质形核的形核功

$$\Delta G_{het}^* = (16\pi\gamma_{SL}^3/(3\Delta g_v^2))$$

$$\times [(1 - \cos\theta^*)^2(2 + \cos\theta^*)/4]. \quad (11)$$

结合(2)式,取

$$f(\theta^*) = (1 - f\cos\theta)^2(2 + f\cos\theta)/4, \quad (12)$$

则有

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta^*), \quad (13)$$

式中 ΔG_{hom}^* 为均质形核功. 由此可知,粗糙界面异质形核功的描述形式与经典异质形核功一致,差别在于润湿角的含义不同.

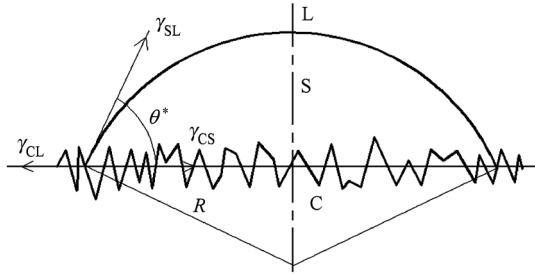


图2 粗糙基底上形成的球冠晶胚

图3所示为粗糙界面形核功与界面本征润湿角、粗糙度因子之间的关系. 从图3可以看出:基底具有降低晶核形成成功的共性,也就是基底上成核较均质形核容易得多,而基底表面的粗糙度对形核功具有重要影响. 本征润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时,随着粗糙度因子 f 的增加,形核功降低. 如当本征润湿角为 60° 时,若 $f \geq 2$,则 $f(\theta^*) = 0$,此时 $\Delta G_{\text{het}}^* = 0$,即在本征润湿角小于 60° 时,对于足够粗糙的基底界面,晶胚已经在基底界面完全铺展,此时无需过冷度即可形核. 这表明对于本征润湿性较好的界面,界面越粗糙越有利于促进形核. 本征润湿角 $\theta = 90^\circ$ 时, $\Delta G_{\text{het}}^* = 0.5\Delta G_{\text{hom}}^*$. 这表明基底的存在降低了形核

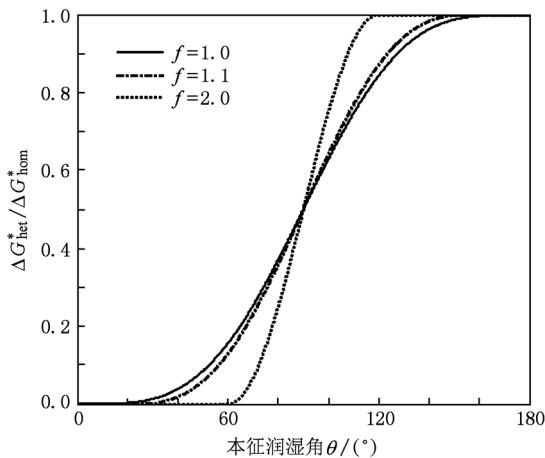


图3 基底粗糙度因子对球冠晶胚形核功的影响

功,但此时粗糙度因子对形核功的大小没有影响. 本征润湿角 $\theta > 90^\circ$ 时,界面粗糙度因子使形核功较平滑表面增加. 如当本征润湿角为 120° 时,若 $f = 2$,则 $f(\theta^*)$ 取值为 1,此时晶胚已经在基底界面不润湿, $\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*$,此时等效于均质形核. 这表明对于本征润湿性较差的界面,基底界面的过高粗糙度是不利于异质形核发生的.

传统观点认为界面越粗糙应该越有利于形核,然而上述分析表明,界面粗糙程度对形核的影响取决于基底界面的本征润湿特性. 当本征润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时,基底的存在显著降低形核功,且粗糙度因子越大,越有利于形核;当本征润湿角 $\theta = 90^\circ$ 时,基底的存在仍可降低形核功,但粗糙度对形核功的数值不产生影响;当本征润湿角 $\theta > 90^\circ$ 时,粗糙度因子越大越不利于异质形核发生——当界面粗糙度在一定数值之下时,依附于基底形核可降低形核功,而当界面粗糙度增加到一定程度后,异质形核不具备优势,此时基底的存在对形核功的大小不产生影响.

因此,为了促进形核,不仅需要提供本征润湿角 $\theta < 90^\circ$ 的基底界面,而且可以通过增加界面粗糙度来减小表观润湿角. 如果晶胚与基底的本征润湿角 $\theta > 90^\circ$,此时降低界面粗糙度有利于减小表观润湿角,并有利于增强形核.

3. 游离晶胚在粗糙界面附着形核过程的能量分析

在一定的过冷度条件下,晶胚可能在熔体中游离,或依附于基底界面而生长. 基底上直接生成晶胚的过程已在前面进行了分析,下面将考虑基底与游离晶胚的相互作用,分别对游离晶胚的产生,晶胚向基底附着润湿过程及润湿后长大三个阶段中能量变化规律进行分析.

在一定过冷度下,熔体中会因结构起伏而产生特定尺寸的游离晶胚. 假设晶胚为球状,其半径为 R_0 ,则该晶胚产生引起的体系自由能变化

$$\Delta G_1 = \Delta g_v (4\pi R_0^3/3) + \gamma_{\text{SL}} 4\pi R_0^2. \quad (14)$$

半径为 R_0 的游离晶胚吸附在固相基底界面时,由于界面能差异,晶胚与基底润湿. 当达到稳定状态时,晶胚形状变为球冠状,假设其曲率半径为 R' ,其在粗糙界面的表观润湿角仍以 θ^* 表示. 晶胚在粗糙基底界面润湿过程中体积自由能不变,润湿后

总的界面自由能表达式同(7)式,润湿过程的自由能变化为

$$\Delta G_2 = \gamma_{SL} \pi [R'^2(1 - \cos\theta^*)(2 + \cos\theta^*) - 4R_0^2]. \quad (15)$$

润湿后,若 $R' \geq R^*$,则晶胚达到临界晶核半径并成为能稳定生长的晶核;若 $R' < R^*$,未能达到临界晶核半径的晶胚将继续形核长大,如图4所示.晶胚润湿后继续形核长大过程中的自由能变化

$$\Delta G_3 = \left[\frac{4\pi}{3}(R^3 - R'^3) \Delta g_v + 4\pi(R^2 - R'^2) \gamma_{SL} \right] f(\theta^*), \quad (16)$$

球冠晶胚继续长大到临界晶核半径 R^* 的过程中的体系自由能变化

$$\Delta G_4 = \left[\frac{4\pi}{3}(R^{*3} - R'^3) \Delta g_v + 4\pi(R^{*2} - R'^2) \gamma_{SL} \right] f(\theta^*). \quad (17)$$

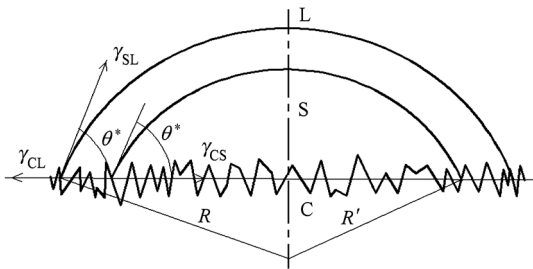


图4 粗糙界面上润湿而成的球冠晶胚的长大过程

游离晶胚从产生、润湿到润湿后长大三个阶段的总自由能变化与(9)式一致,而达到临界晶核半径时总的自由能变化与(11)式一致,表明游离晶胚在与基底润湿后其能量变化曲线回归到以上所描述的异质形核能量变化曲线上.图5给出了三个阶段的能量变化过程,可见能量曲线先经历晶胚形成的能量上升过程,而后与界面附着并回归到异质形核能量变化曲线,此后则等效为在基底界面发生的异质形核过程.

经典形核理论认为,临界晶核半径处所对应的总自由能最高,小于临界晶核半径的晶胚不能稳定存在.而在如图5所示的异质形核过程中,晶胚产生时总自由能增大;润湿过程中,体积自由能不变,界面自由能降低,总自由能降低,当晶胚附着于基底表面并达到热力学稳定状态时,界面自由能最低,此时总自

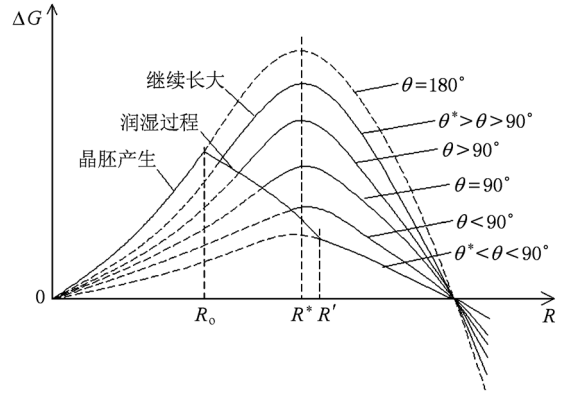


图5 晶核孕育过程能量变化曲线

由能达到一极小值,如果润湿后晶胚半径 $R' \geq R^*$,此时晶胚成为能够稳定存在的晶核;而当 $R' < R^*$ 时,在继续形核长大过程中,开始时界面自由能升高值将大于体积自由能的减小量,总自由能继续升高,当达到 $R' = R^*$ 时,总自由能达到峰值,形核过程完成.通过分析可知,游离晶胚在基底界面的润湿过程对形核过程有着重要影响,较小的游离晶胚在润湿性好的基底界面上,经过润湿有更大概率直接达到临界晶核半径,因此成为异质晶核的重要来源.

据(9)式可知,润湿角越小,异质形核能量越低,能量曲线越低,这在图5也有体现.由(7)式可知,游离晶胚在基底界面的润湿角越小,晶胚润湿后体系的总界面自由能越小,润湿过程曲线与不同润湿角异质形核能量曲线交点对应的能量状态越低,同时润湿后获得的晶胚有效半径越大.由于异质形核能量随润湿角减小而降低,晶胚在基底界面的润湿性由本征润湿特性和界面粗糙度共同决定.当本征润湿角 $\theta > 90^\circ$ 时,界面粗糙度因子使表观润湿角 $\theta^* > \theta$,此时异质形核能量曲线升高.当本征润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时,界面粗糙度因子使表观润湿角 $\theta^* < \theta$,此时异质形核能量曲线降低.当 $\theta = 90^\circ$ 时,异质形核能量曲线不变.这些情况分别对应图5中的五条不同的异质形核能量曲线.

界面粗糙度的提升会使得晶胚在本征润湿性好的界面上呈现出更好的润湿特性,从而增大润湿后的晶胚半径,降低形核功.如图5所示,对于本征润湿角 $\theta < 90^\circ$,半径为 R_0 的游离晶胚,经过润湿后晶胚在光滑界面上形成的球冠晶胚半径小于临界晶核半径,不能直接形成晶核.当界面具备足够的粗糙度时,由于表观润湿角减小,可以使得晶胚有效半径 $R' > R^*$,此时晶胚经过润湿后直接成为能

稳定存在的晶核. 界面粗糙度使本征润湿性差的界面润湿性更差, 对于本征润湿角 $\theta > 90^\circ$ 的体系, 粗糙界面使得表观润湿角增大, 经过润湿后粗糙界面上的晶胚半径会小于光滑界面上的晶胚半径, 这更不利于异质形核发生.

4. 结 论

基于 Wenzel 润湿模型对粗糙界面异质形核过程进行分析, 发现母相中已有的粗糙基底并不总是有助于形核发生, 尤其是基底本征润湿角较大时, 增大粗糙度会降低异质形核的可能性, 甚至导致异质形核优势丧失.

通常情况下母相中的已有基底能促进形核, 但会受基底本征润湿性和界面粗糙度影响. 当本征润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时, 随着粗糙度因子 f 的增加, 异质形核功降低, 此时界面越粗糙越有利于异质形核; 当本征润湿角 $\theta = 90^\circ$ 时, 异质形核难易程度不受界面粗糙程度的影响; 而当本征润湿 $\theta > 90^\circ$, 随着粗糙度因子 f 的增加, 异质形核功升高, 界面越粗糙就越不利于异质形核.

形核过程中, 界面能项为阻力项, 当熔体中的游离晶胚和夹杂、型壁等固相基底接触时, 其润湿过程会降低体系的界面自由能, 使得异质形核较容易发生, 这一润湿过程是异质形核的重要阶段.

-
- [1] Min N B 1982 *Physical Fundamental of Crystal Growth* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) pp339—374 (in Chinese) [闵乃本 1982 晶体生长的物理学基础 (上海: 上海科学技术出版社) 第 339—374 页]
- [2] Min J C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2730 (in Chinese) [闵敬春 2002 物理学报 **51** 2730]
- [3] Qi Y S, Klausner J F, Ren W M 2004 *Int. J. Heat Mass Transfer* **47** 3097
- [4] Christian J W 2002 *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Oxford: Pergamon Press) pp422—479
- [5] Zhou Y H 2007 *Collection of Academician Zhou Yao-He* (Beijing: China Machine Press) p3 (in Chinese) [周尧和 2007 周尧和院士文集 (北京: 机械工业出版社) 第 3 页]
- [6] Fisher J C, Hollomon J H, Turnbull D 1948 *J. Appl. Phys.* **19** 775
- [7] Turnbull D 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 1022
- [8] Ma Q 2007 *Acta Meter.* **55** 943
- [9] Quedstedt T E, Greer A L 2005 *Acta Meter.* **53** 2683
- [10] Fletcher N H 1958 *J. Appl. Phys.* **29** 572
- [11] Hu H Q 2007 *The Principle of Solidification in Metals* (Beijing: China Machine Press) p92 (in Chinese) [胡汉起 2007 金属凝固原理 (北京: 机械工业出版社) 第 92 页]
- [12] Turnbull D 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 198
- [13] Wang W L, Lin X, Huang W D 2007 *Foundry Technol.* **28** 1036 (in Chinese) [王文礼、林 鑫、黄卫东 2007 铸造技术 **28** 1036]
- [14] Zhang H W, Li Y X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4864 (in Chinese) [张华伟、李言祥 2008 物理学报 **56** 4864]
- [15] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988

Analysis of heterogeneous nucleation on rough surfaces based on Wenzel model*

Zheng Hao-Yong Wang Meng[†] Wang Xiu-Xing Huang Wei-Dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 13 September 2010; revised manuscript received 10 October 2010)

Abstract

Heterogeneous nucleation plays an important part in the solidification process. In order to describe the effects of the substrate surface on the heterogeneous nucleation, an idealized planar interface between the nucleus and the substrate is assumed in the consideration of the classical nucleation theory, but this may lead to the deviation of the experimental results from the theoretical predictions, since there is no idealized planar surface on any actual substrate. The heterogeneous nucleation procedure of solid phase on rough substrate surface is investigated, and the effect of the roughness factor of the substrate on nucleation energy is analyzed based on the Wenzel wetting model. The results show that when the intrinsic contact angle between the substrate and the nucleus in the base phase is less than 90° , higher roughness of the substrate surface makes it easier to induce heterogeneous nucleation; when intrinsic contact angle is greater than 90° , higher roughness would restrict the nucleation on the substrate surface. Meanwhile, attaching and wetting drift embryos on the substrate play an important part in the formation of effective nucleus on the substrate, while the change of interfacial free energy in the wetting process of the embryos on the rough substrate surface has an important effect on heterogeneous nucleation behaviors.

Keywords: heterogeneous nucleation, rough surface, Wenzel model, wetting

PACS: 64.60.Q-, 68.08.Bc, 68.35.Rh, 82.60.Nh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50901061, 50771083), and the Foundation of State Key Laboratory of Solidification Processing, China (Grant Nos. 02-TZ-2008, 36-TP-2009).

[†] Corresponding author. E-mail: wangmeng@nwpu.edu.cn