

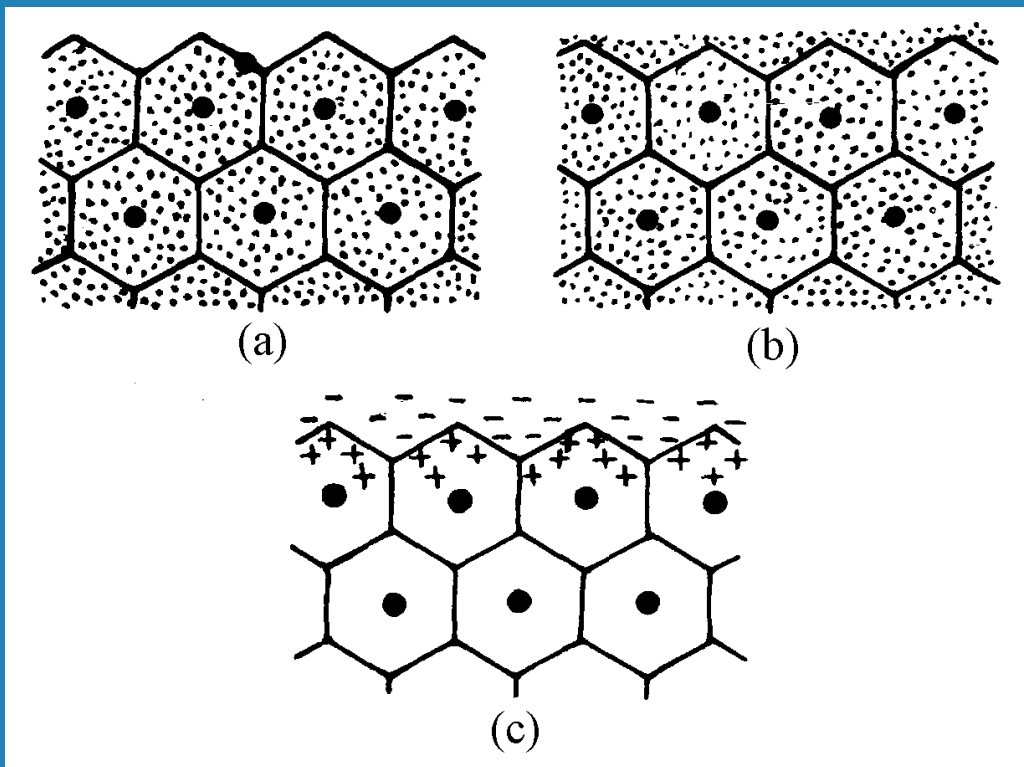
7 晶态固体的表面和界面

- 研究界面的意义
- 涉及的内容
界面的结构；偏析；迁移；平衡形貌；

7.1 晶体表面

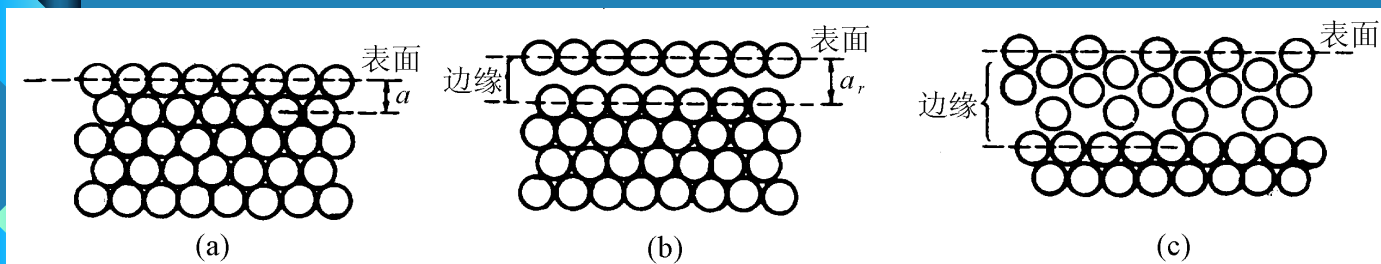
7.1.1 静态表面原子状态和表面结构

- 电子密度分布的变化



表面偶电层的示意图

•表面弛豫和再构



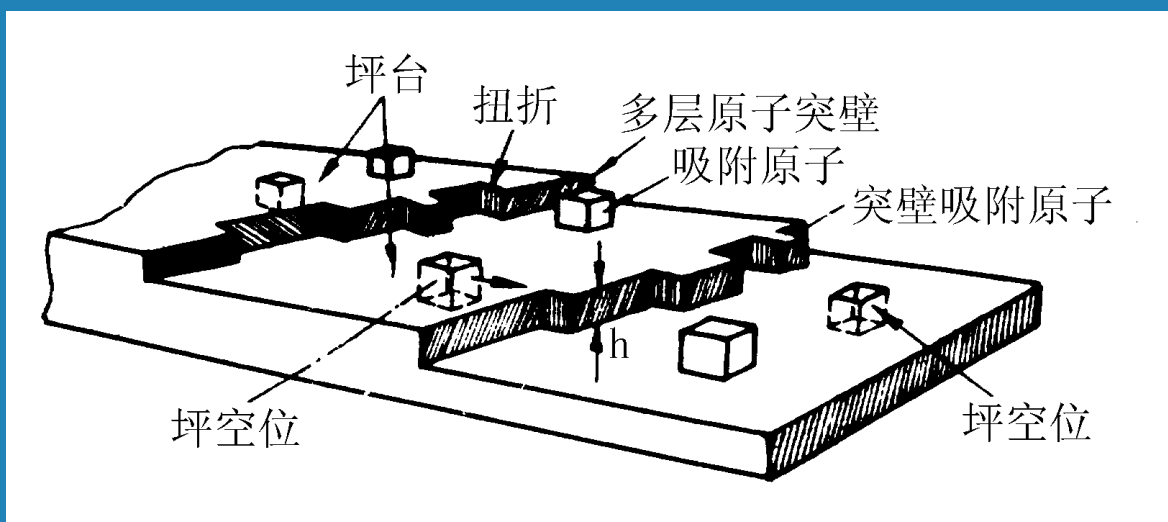
(a) 理想解离表面

(b) 表面向外弛豫；

(c) 外层4个原子的再构

固体表面原子位置的重新排列

7.1.2 动态表面原子状态



单晶表面的TLK模型

7.1.3 表面热力学参数和表面能

- 表面张力–表面能定义
- 表面相的热力学参数

$$\gamma_s = \left(\frac{dG_s}{dA} \right)$$

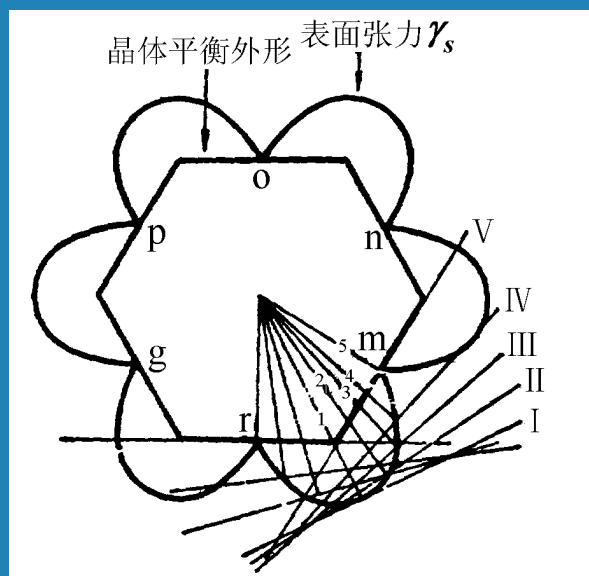
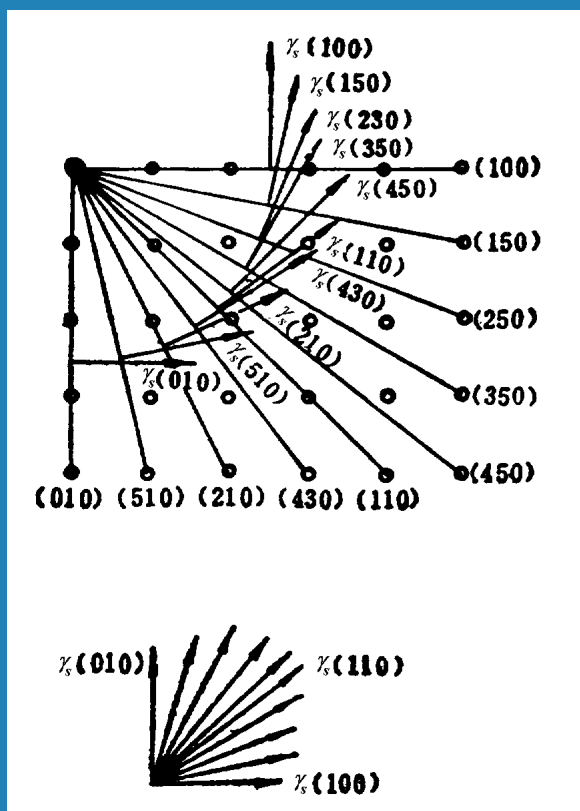
$$S_s = - \left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_A = -A \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_A$$

表面熵

$$U_s = G_s + TS_s = \gamma_s A - TA \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_A$$

表面内能

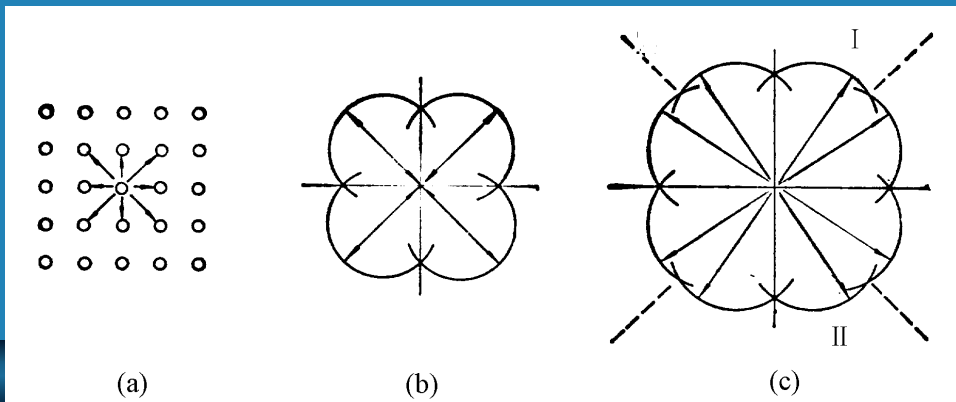
7.1.4 晶体外形–Wulff定律



Wulff定律的二维作图说明

简单立方晶体中各晶面的
表面张力矢径和矢径簇

7.1.5 极低温 (0K) 的表面张力计算



立方二维点阵(a)原子排列和所考虑的键矢量
(b)和(c)考虑最近邻和次近邻键的 γ_s 图

键能计算

$$E_{s(\theta)} = \gamma_{s(\theta)} = \frac{a}{2a^2} \{ \varphi_1 [[10] + [01]] \cdot n + \varphi_2 [[11] + [\bar{1}1]] \cdot n \}$$

$$= \frac{1}{2a} [\varphi_1 (\cos \theta + \sin \theta) + 2\varphi_2 \sin \theta]$$

7.1.6 表面吸附

• 表面吸附含义：

s/l -g系统，分子/原子从g-s/l界面的堆积；

• 引起的变化：

组分和结构；→ 表面物理、化学及力学性能的变化。

• 分类：

物理吸附和化学吸附。范德瓦尔斯力；静电库仑力。

两类吸附的不同点：

吸附热不同；

吸附的选择性不同；

吸附和脱附的速率不同；

吸附层的厚度不同；

吸附量

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j (j \neq i)}$$

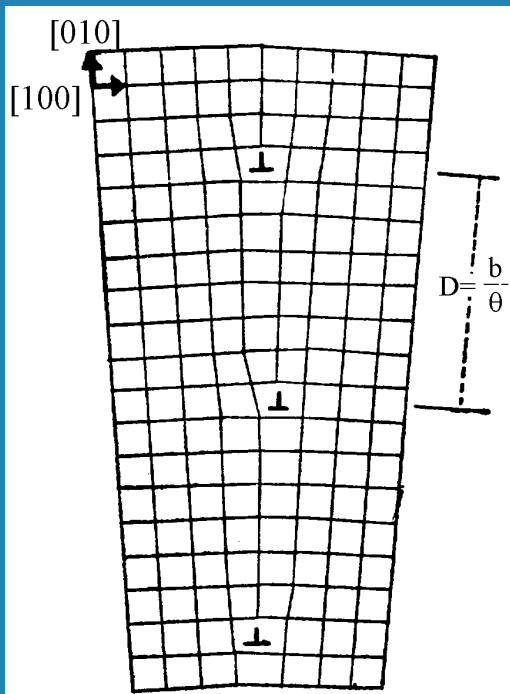
$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial \ln p_i} \right)_{T, p_j (j \neq i)}$$

7.2 晶粒界

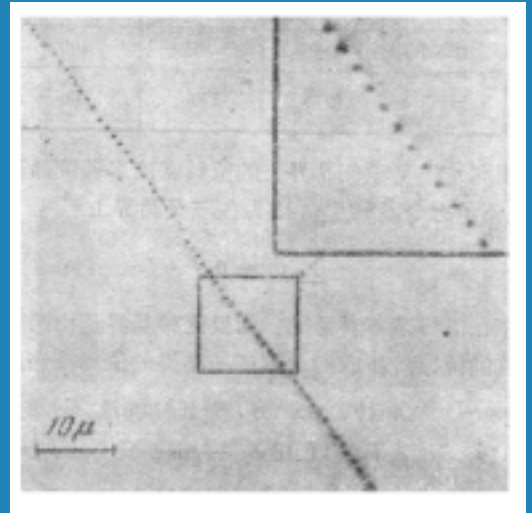
- 晶界位置的确定：五个自由度；
- 分类：小角/大角（普通/特殊）；
- 模型：位错模型；岛屿模型；CSL模型；0点阵模型；

7.2.1 小角度晶界的位错模型

两种：倾转晶界；扭转晶界；



对称倾转晶界

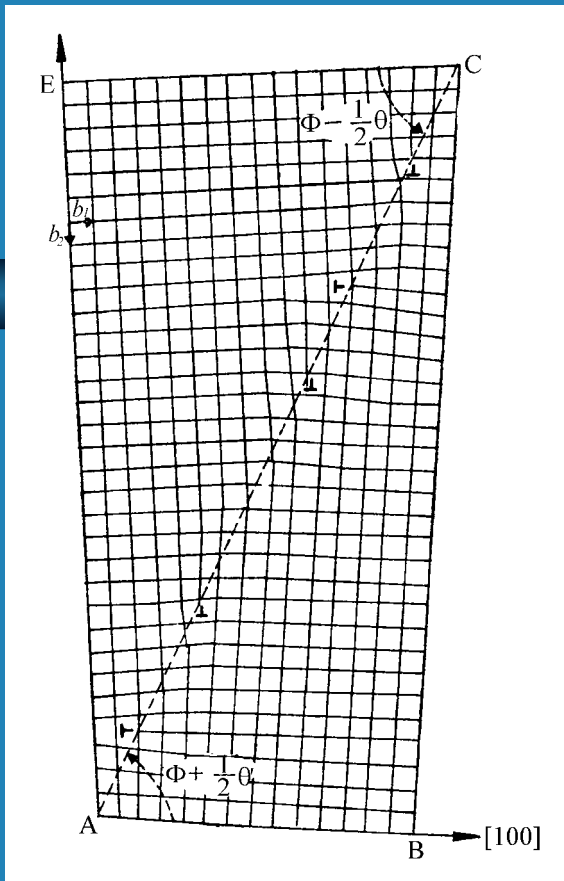


锆中小角晶界侵蚀坑

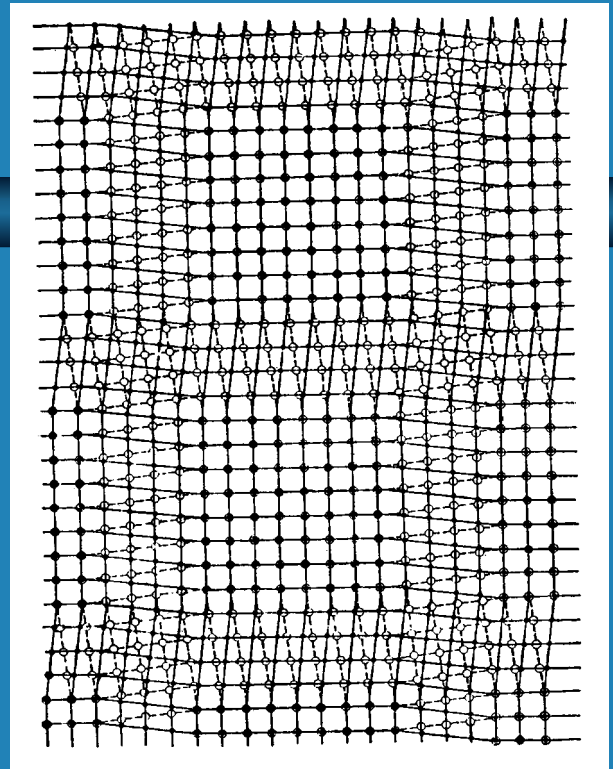
- 位错间距与旋转角的关系

$$\frac{b}{D} = 2 \tan \frac{\theta}{2} \approx \theta$$

•位错的平均间距与旋转角的关系



非对称倾转晶界



扭转晶界(晶界面是(001))



位错间距



$$D_{\perp} = \frac{1}{n_{\perp}} = \frac{b}{\cos(\phi - \frac{\theta}{2}) - \cos(\phi + \frac{\theta}{2})} \approx \frac{b}{\theta \sin \phi}$$

$$D = \frac{1}{n} = \frac{b}{\sin(\phi + \frac{\theta}{2}) - \sin(\phi - \frac{\theta}{2})} \approx \frac{b}{\theta \cos \phi}$$

$$D = b/\theta$$

7.2.2 小角度界面的能量

=位错的能量

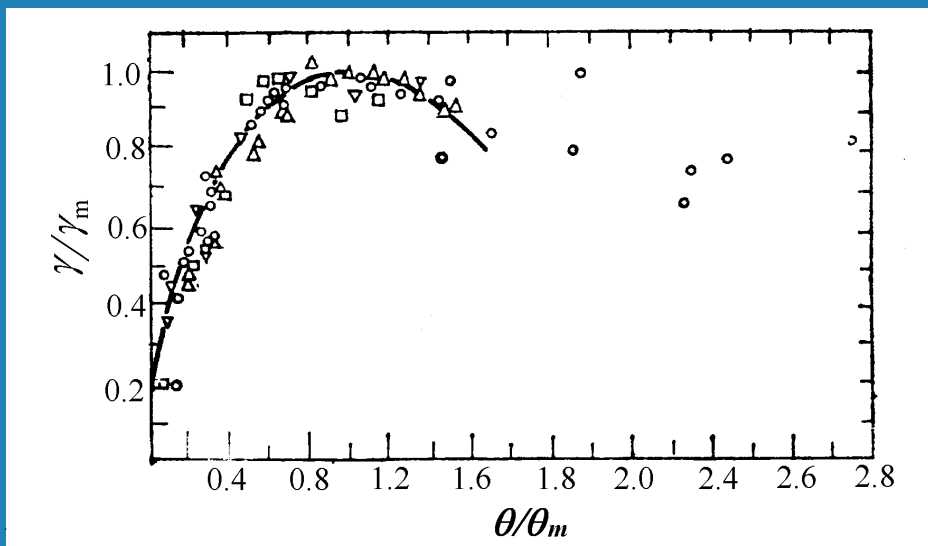
$$W_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{b} + W_{C0}$$

•单位面积的界面能

$$\gamma_b = \frac{W_E}{D} = \frac{\theta}{b} W_E = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} W_{C0} = E_0 \theta (A - \ln \theta)$$

其中：

$$E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \quad A = \frac{W_{C0}}{E_0 b}$$



相对晶界能的实际数据及与其理论曲线的比较

7.2.3 晶界结构的一般几何理论

- 晶界结构的几何模型含义：
用数学方法描述2个周期点阵间的适配图样。

- 相符点阵 (CSL)

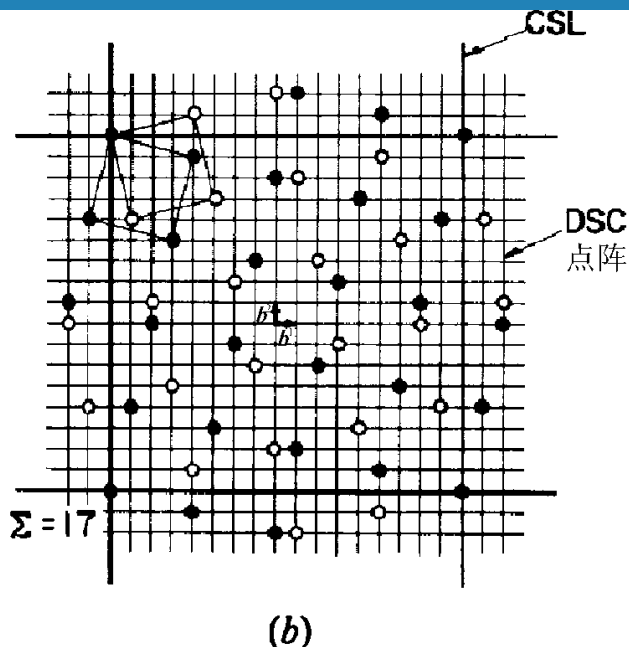
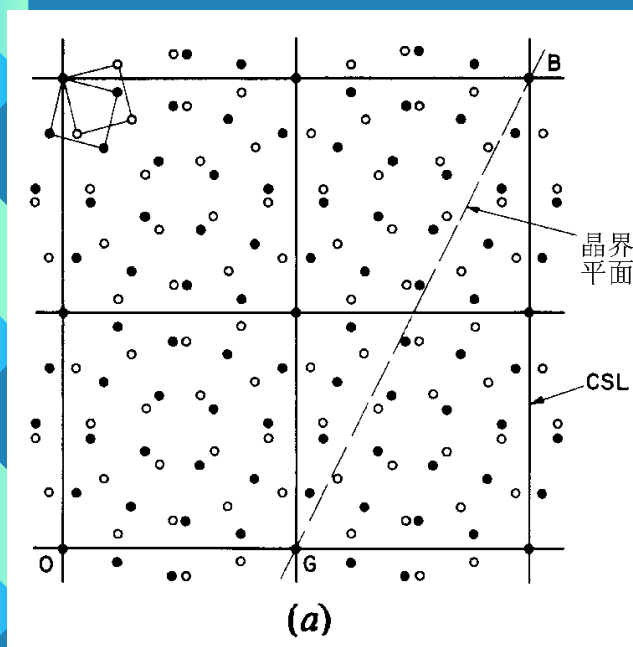
构造:

2点阵穿插，若有阵点重合，这些点必构成周期性超点阵。

Σ 与相符点的密度

相符密度=1/ Σ ；

$$\Sigma = \frac{\text{超点阵晶胞体积}}{\text{实际点阵单胞体积}} \quad (\Sigma : \text{奇数})$$

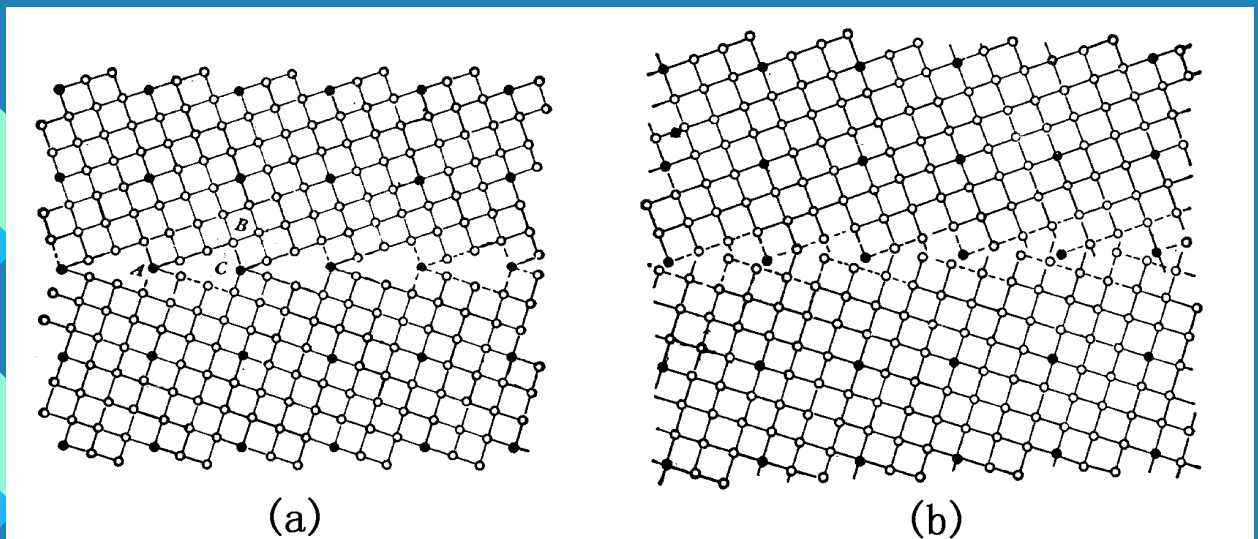


相符点阵 (a)立方点阵[001]/28.1°构成的 $\Sigma=17$ 的二维CSL点阵；
(b)在(a)基础上建立起来的DSC点阵，其基矢为 b_1 和 b_2

表7-1 立方系统绕低指数轴转动的一些相符点阵的 θ 和 Σ

旋转轴	Σ	最小转角 θ°	旋转轴	Σ	最小转角 θ°
100	5	36.9	210	3	131.8
100	13	22.6	210	5	96.4
100	17	28.1	211	5	101.6
110	3	70.5	211	11	63
110	9	38.9	310	7	115.4
110	17	86.6	310	13	76.7
110	19	26.5	311	9	67.1
111	3	60	311	15	50.7
111	7	38.2	322	9	152.7
111	19	46.8	322	13	107.9

刚性松弛过程（晶界两侧点阵相对位移到能量较低处）。



面心立方点阵的对称倾转晶界

(a)面心立方结构中的 $\langle 100 \rangle / 38^\circ$ 倾转晶界；

(b)是(a)的晶界经刚性松弛的晶界结构

• O 点阵

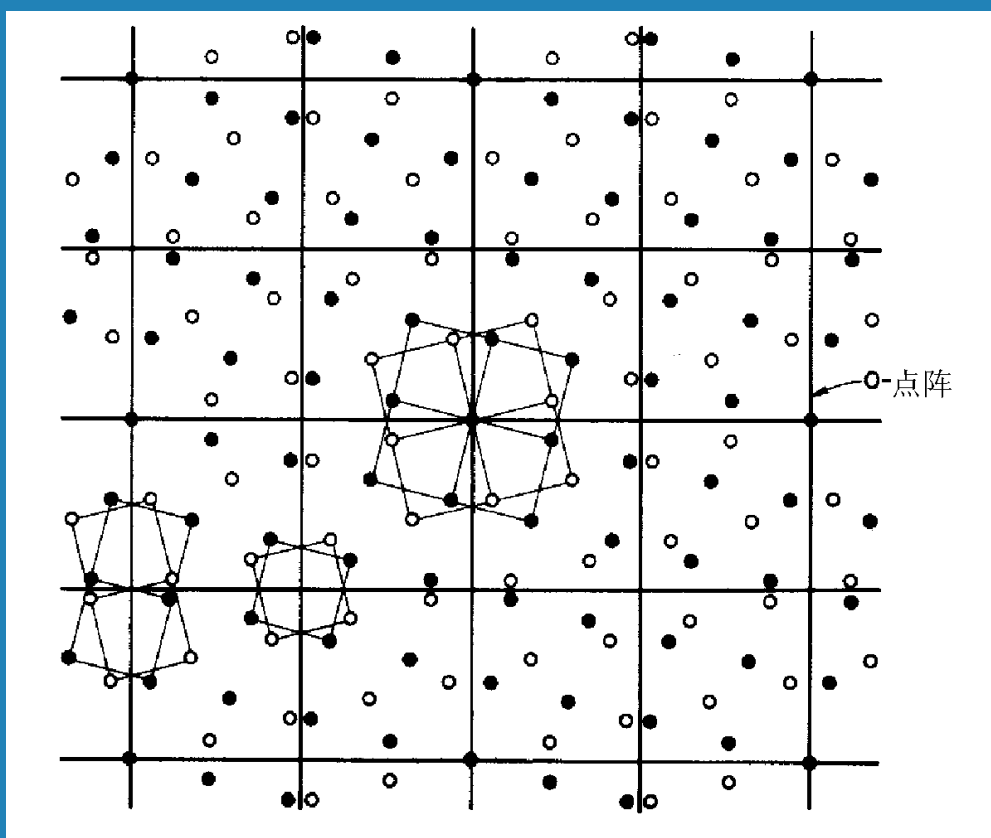
本质： O 点阵是CSL推广的更一般化的点阵。

构造过程：

在相同晶胞点阵 L_1 和 L_2 中，找出具有相同环境的点（不一定是阵点），组成点阵。

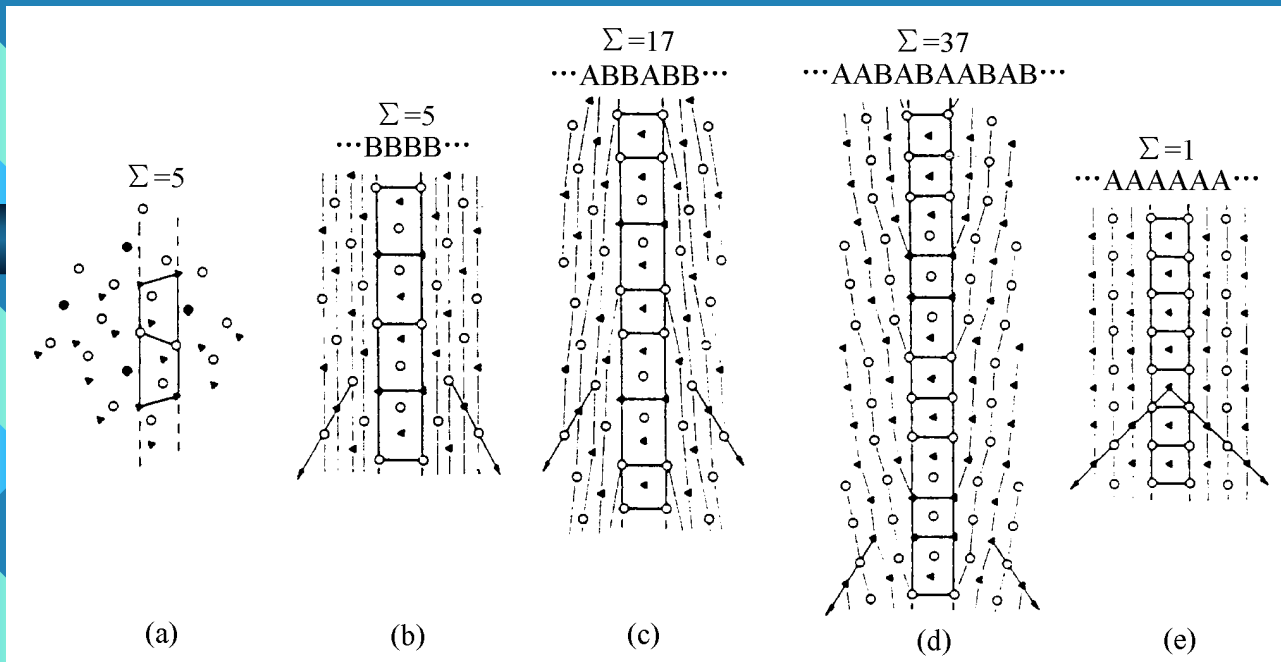
特性： CSL点阵一定是 O 点阵，它是 O -点阵的子集。

例：

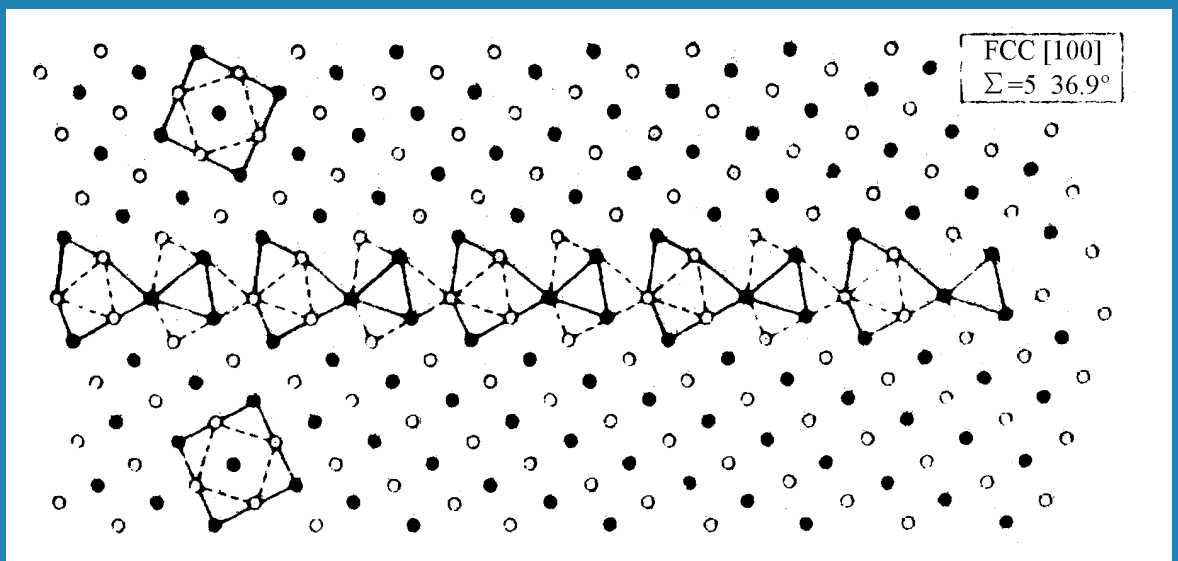


在CLS基础上建立起来的 O 点阵，图中标明了三类 O 点阵

•结构单元模型



•多面体单元模型

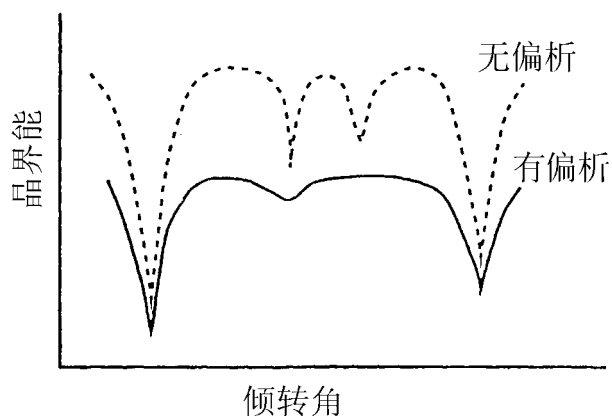
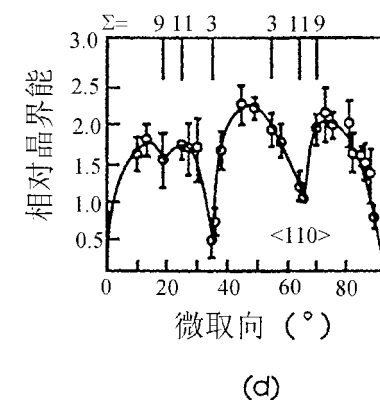
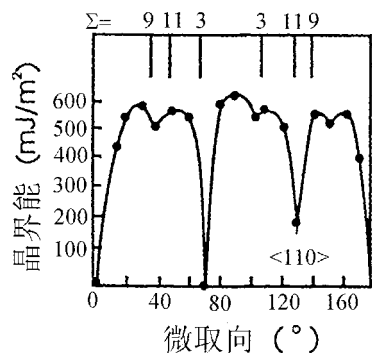
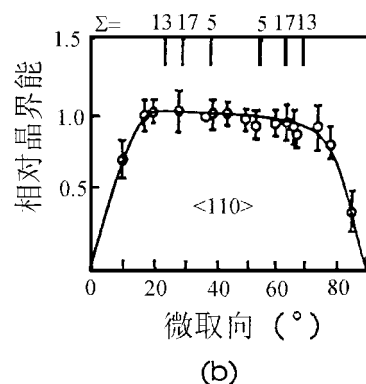
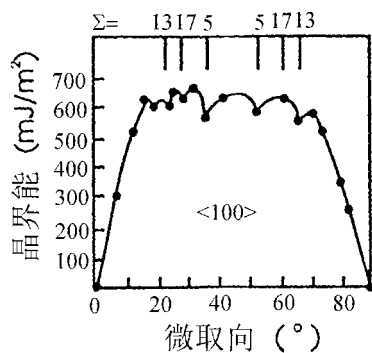


7.2.5 大角度晶界的晶界能

- 小角度晶界能：位错造成；主要是弹性能。
- 大角度晶界能：核心能占主要部分，晶界能和取向差关系不大。化学键能贡献大。
- 特殊取向的晶界：晶界能再不是取向差的光滑函数，出现尖谷。

右图

铝中以 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 为转轴的对称倾转晶界在 650°C 下晶界能的计算值(a和c)和测量值(b和d)



晶界偏析越重，特殊大角度晶界能越和一般的随机大角度晶界能相近。

7.2.6 晶界平衡偏析

特点：平衡偏析；

考察：溶质分布引起的自由能G

$$G = pe + PE - kT[\ln n! N! - \ln(n-p)! p! (N-P)! P!]$$

G最小是平衡态： $dG/dp=0$, $\Delta G=e-E$

$$\frac{C_B}{C_B^0 - C_B} = \frac{C_C}{1 - C_C} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad -\frac{\Delta G}{kT} = \ln \frac{C_B}{(1 - C_B)C_C}$$

简化： $C_B = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$

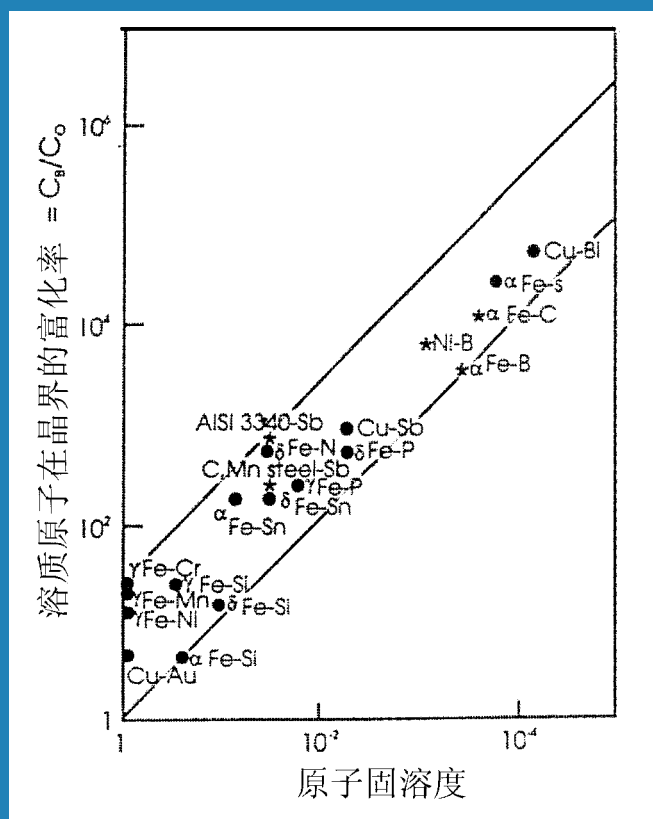
溶质原子固溶度和在晶界富化程度的关系：



溶解度低的溶质原子在晶界偏析的程度大。

相关现象：

晶界硬化、不锈钢的敏化、晶界腐蚀、粉末烧结过程和回火脆性等。



7.2.7 晶界迁移

了解晶界迁移的意义：

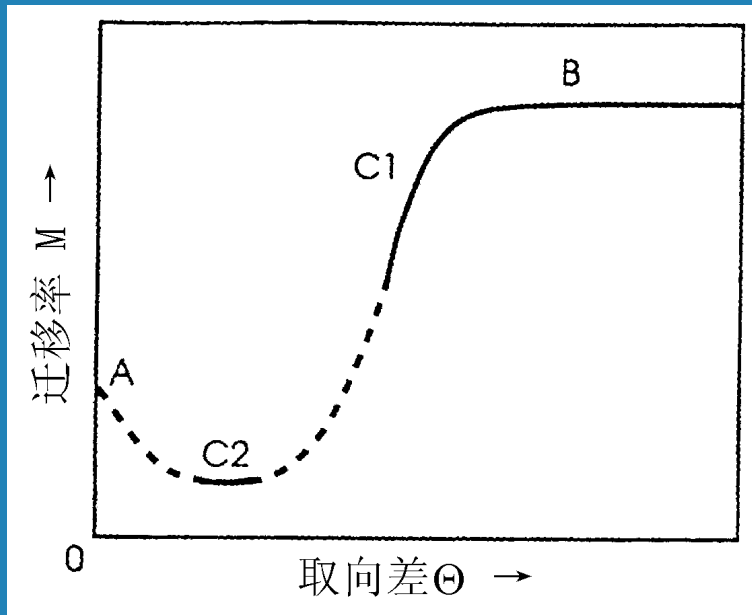
- 晶界迁移率

定义为： $v_b = Mp$

小角度晶界的迁移率

- (1) 当取向差很小 ($\theta \rightarrow 0$) 的情况。
- (2) 取向差很大 ($\theta > 15^\circ \sim 20^\circ$) 的情况。
- (3) 取向差为中等的情况。

$$v_b = \frac{2ME_0\theta}{R}(A - \ln \theta) = \frac{2c_1MGb\theta}{R}$$



晶界的迁移率与取向差可能的关系的示意图

•大角度晶界的迁移率

温度的影响

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

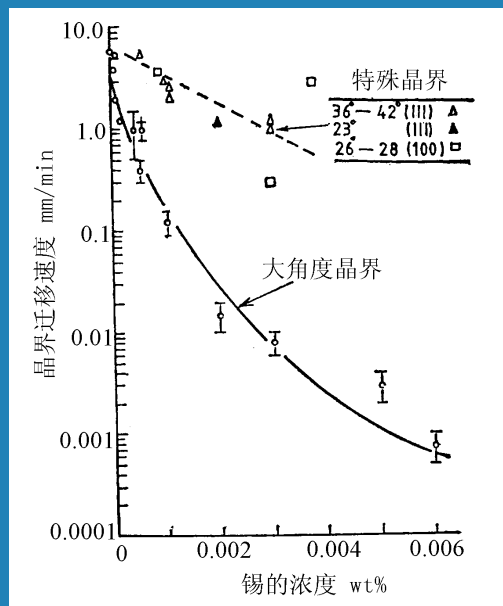
晶界取向差的影响

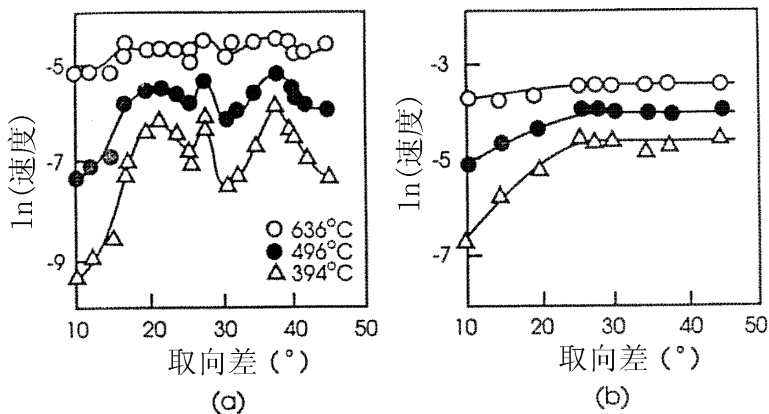
表 7-2 快速迁移的晶界取向

最近的相符关系		实验关系	金属	结构
Σ	转角(°) 轴	转角(°) 轴		
$\Sigma=7$	38.2 $\langle 111 \rangle$	35~45 $\langle 111 \rangle$	Al	f.c.c
		38 $\langle 111 \rangle$	Cu	f.c.c
		36~42 $\langle 111 \rangle$	Pb	f.c.c
$\Sigma=13a$	22.6 $\langle 100 \rangle$	23 $\langle 100 \rangle$	Al	f..c.c
		19 $\langle 100 \rangle$	Cu	f.c.c
$\Sigma=13b$	27.8 $\langle 111 \rangle$	30 $\langle 111 \rangle$	Cu	f.c.c
		30 $\langle 111 \rangle$	Ag	f.c.c
		20~30 $\langle 111 \rangle$	Nb	b.c.c
$\Sigma=13$	30 $\langle 0001 \rangle$	30 $\langle 0001 \rangle$	Zn	h.c.p
		30 $\langle 0001 \rangle$	Cd	h.c.p
$\Sigma=17$	28.1 $\langle 100 \rangle$	26~28 $\langle 100 \rangle$	Pb	f.c.c
		30 $\langle 100 \rangle$	Al	f.c.c
$\Sigma=19$	26.5 $\langle 110 \rangle$	27 $\langle 110 \rangle$	Fe-Si	b.c.c

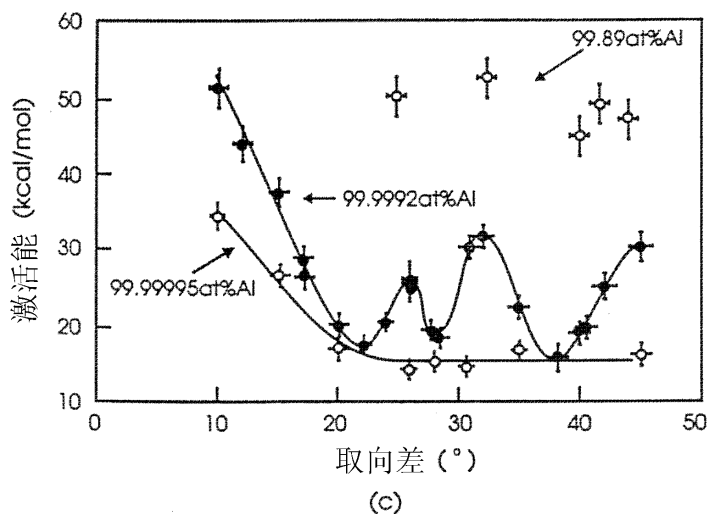
杂质的影响

300°C，相同驱动力下，微量锡对区域提纯铅的晶界移动速度的影响。

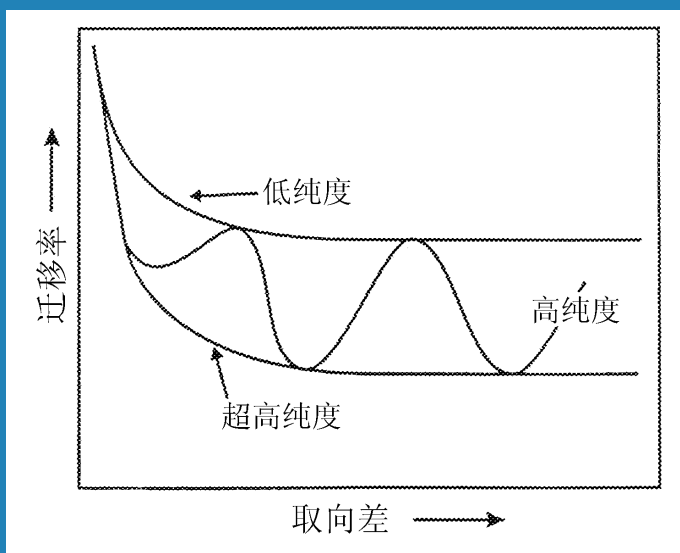




铝中 $\langle 100 \rangle$ 倾转
晶界的迁移率
(a) 99.9992% 铝;
(b) 99.99995% 铝;
(c) 晶界迁移激活能
与晶界取向差的关系



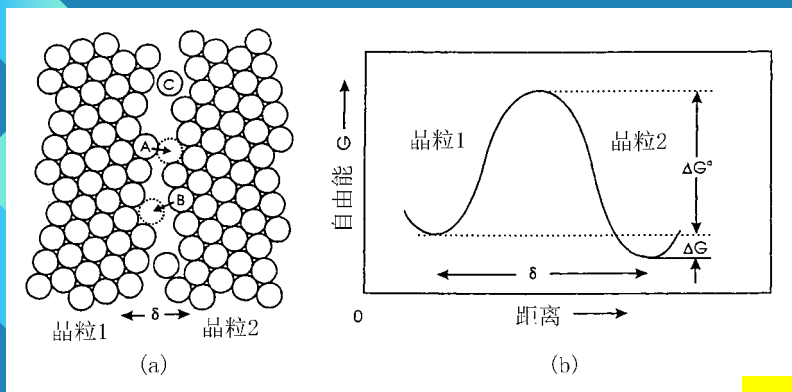
晶界迁移率与晶界取向差及温度的关系



不同纯度的晶界迁移率与晶界取向差的关系

•纯金属大角度晶界迁移的理论分析

条件：晶界迁移基元过程是单个原子跳跃。



以原子跳跃方式
实现的晶界迁移
(a) 迁移机制；
(b) 一个原子跨过晶界
跳跃的自由能变化

1到2的原子流量

$$A_j A_A n v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

2到1的流量

$$A_j A_A n v \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G}{kT}\right)$$

1到2的净流量

$$J = A_j A_A n v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) [1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)]$$

晶界迁移速度

$$v = J \frac{b}{n} = A_j A_A b v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) [1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)]$$

一般 $\Delta G \ll kT$ ，按级数展开，

$$v = A_j A_A b v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \frac{\Delta G}{kT}$$

晶界迁移驱动压力为 p ，则 $\Delta G = pV_a \approx pb^3$ ，（ V_a 原子体积）。

最后，晶界迁移速度为

$$v = \frac{A_j A_A b^4 v}{kT} P \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

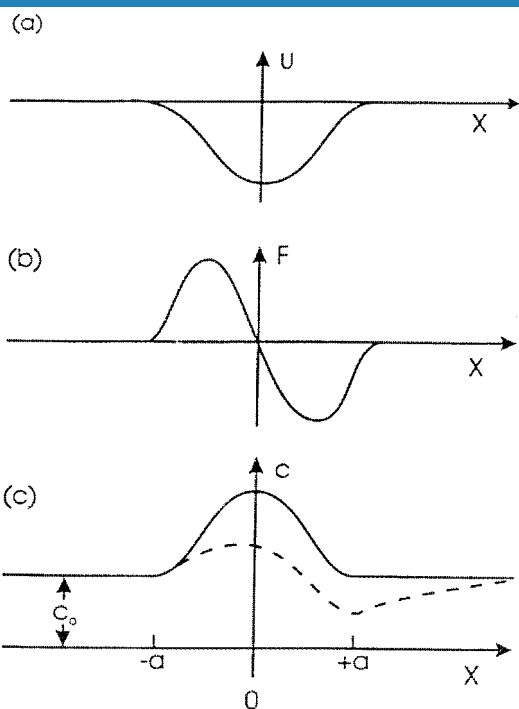
$A_j A_A b^2 v \exp(-\Delta G_m/kT)$ 近似等于
晶界扩散系数 D_b ，上式简化为

$$v = \frac{b^2 D_b}{kT} p$$

晶界迁移率
 $M = b^2 D_b / kT$



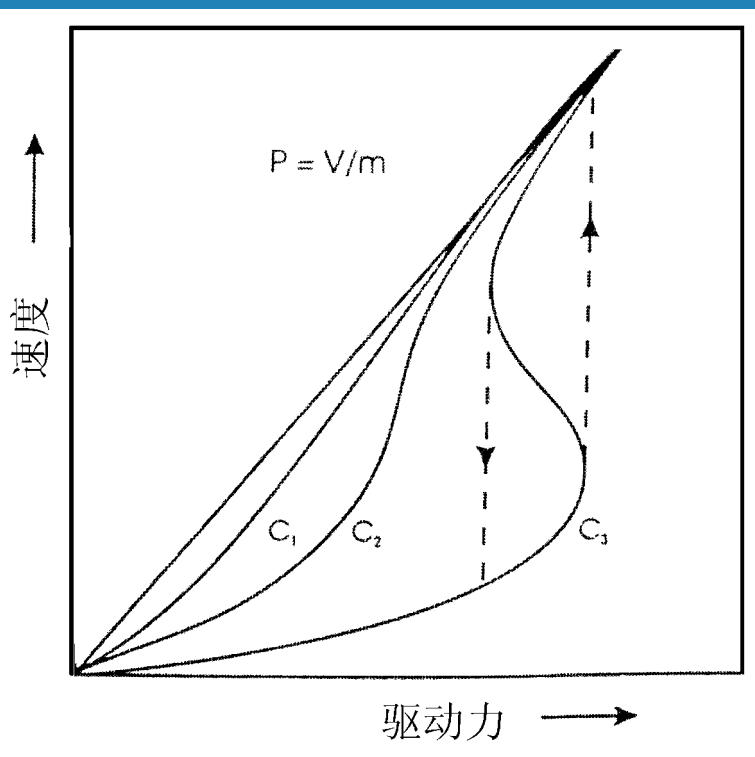
晶界迁移表观激活能与
晶界扩散激活能相当



溶质与晶界交互作用示意图

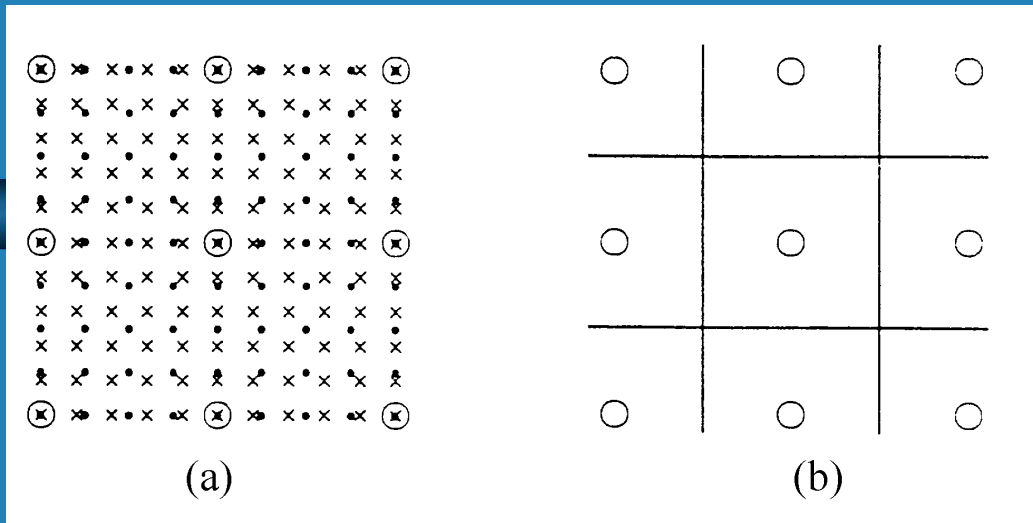
- (a) 溶质原子在晶内与在晶界的能量差 $\Delta G(x)$;
- (b) 溶质原子与晶界间的交互作用力 $F(x)$;
- (c) 晶界附近溶质浓度分布，
实线：静态晶界，
虚线：晶界从左向右移动的情况。

不同溶质浓度
下 ($C_3 > C_2 > C_1$)
驱动力与晶界移动速度间的关系



7.3 相界面

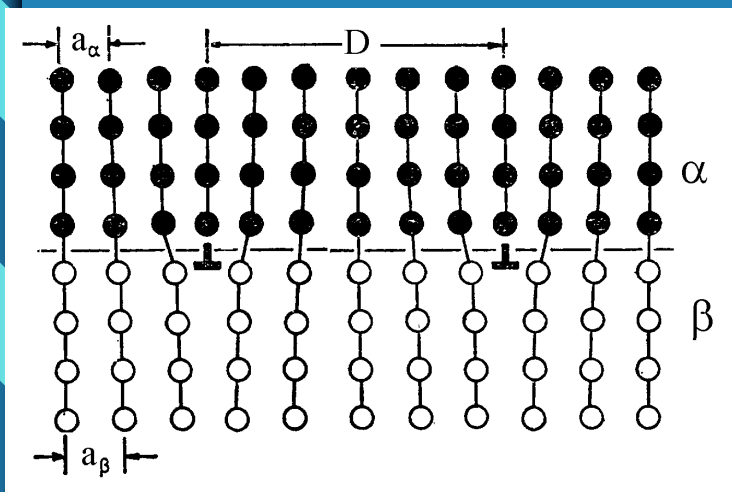
用类似晶界的几何描述来讨论：CSL/O-点阵模型



2点阵常数不同取向相同的简单立方点阵

(a)经均匀膨胀形成O点阵，•和x分别代表两个点阵的阵点。

x和•重叠的点是CSL也是O点阵；(b)表示O阵点之间中线是物理位错线



错配度

$$\delta = \frac{a_{\beta} - a_{\alpha}}{(a_{\alpha} + a_{\beta}) / 2}$$

错配位错间距

$$D = \frac{b}{\delta} = \frac{(a_{\alpha} + a_{\beta})^2}{4(a_{\alpha} - a_{\beta})}$$

界面上的错配位错示意图

类型：共格/半共格/非共格

7.4 多晶体和多相材料中的组织平衡

- 晶界向平衡状态过渡的原因：
高能区；热力学角度：晶/相界减少到极小（单晶）。
动力学考虑：产生亚平衡。
- 晶/相界能对控制显微组织形貌的重要作用。例子

7.4.1 多晶体中的平衡形貌



- 平衡时界面特征：

2晶粒 → 1晶面
3晶面 → 1晶棱
4晶粒 → 1角隅

- 平衡时界面张力与夹角的关系

$$G_O = \gamma_{23} \overline{O\alpha} + \gamma_{31} \overline{O\beta} + \gamma_{12} \overline{O\delta}$$

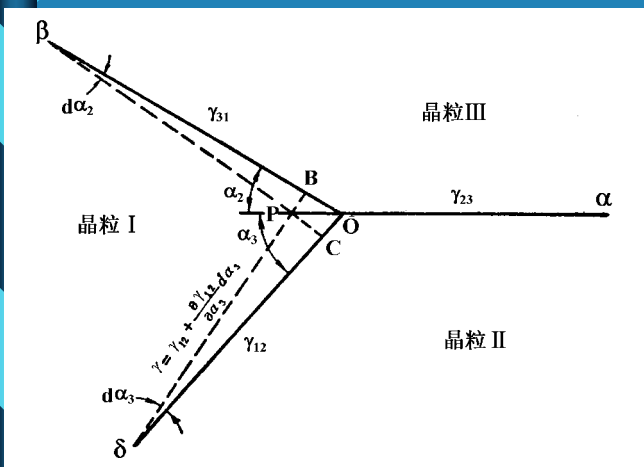
$$G_P = \gamma_{23} \overline{P\alpha} + (\gamma_{31} + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2) \overline{P\beta} + (\gamma_{12} + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3) \overline{P\delta}$$



$$\Delta G = \gamma_{23} (\overline{P\alpha} - \overline{O\alpha}) + \gamma_{31} (\overline{P\beta} - \overline{O\beta}) + \overline{P\beta} \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} + \gamma_{12} (\overline{P\delta} - \overline{O\delta}) + \overline{P\delta} \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3$$

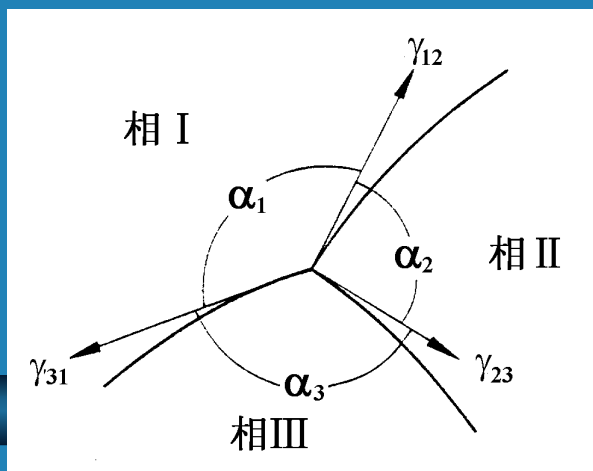


$$\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos \alpha_2 - \gamma_{12} \cos \alpha_3 + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} \sin \alpha_2 + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} \sin \alpha_3 = 0$$

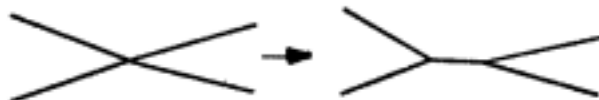
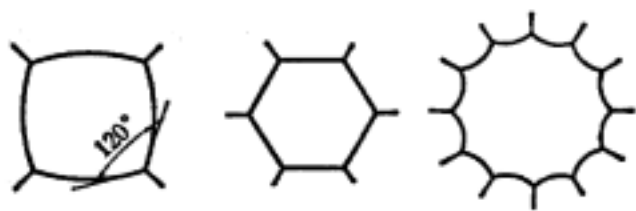


另一关系：

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \alpha_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \alpha_2}$$



•界面曲率对晶粒边数的影响



界面曲度随晶粒
边数不同而变化

凹面方向的不同
以维持力的平衡

四棱结点分解为2个三棱结点

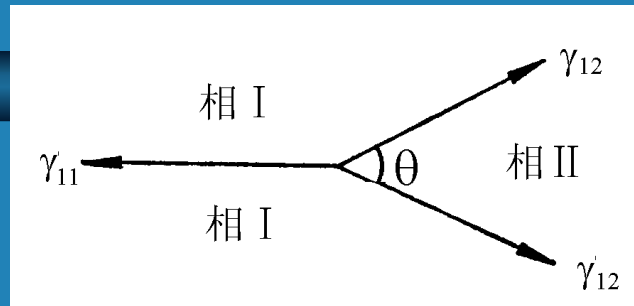
7.4.2 (不同)相(之间的)分布

•要点

界面能对不同相的形状及分布起决定作用。

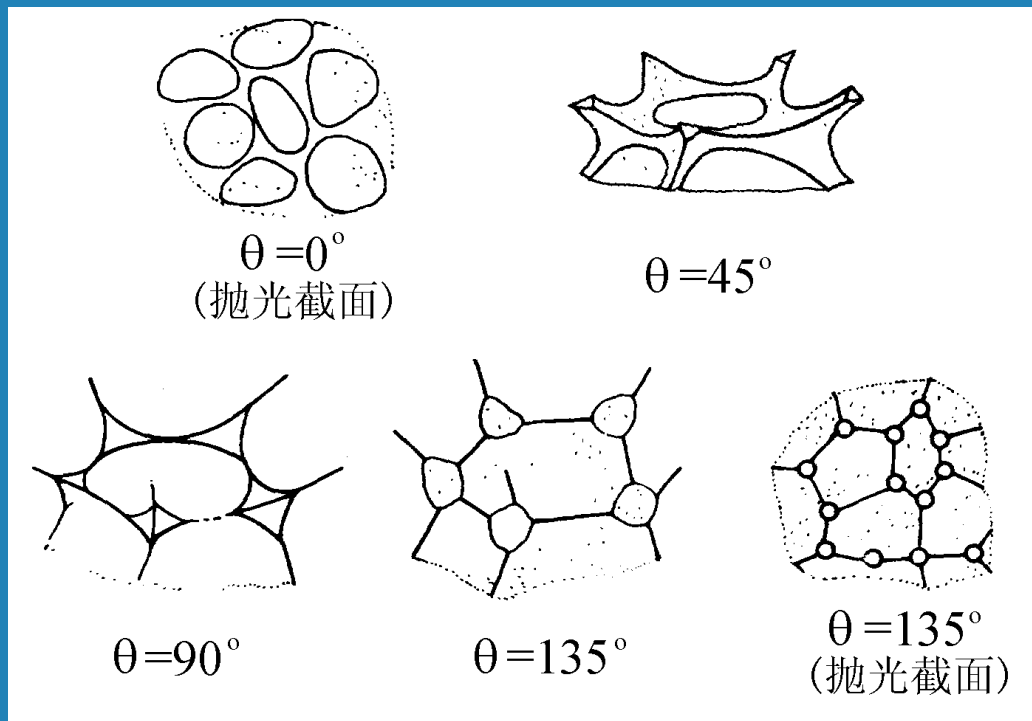
•平衡关系

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{11}}{2\gamma_{12}}$$



相界与晶界平衡关系示意图

•不同 θ 角下的第二相分布



•应用： 粉末烧结。

界面张力平衡示意图

本章小结

•研究的意义；界面与内部有何差异？它可造成怎样的影响？

