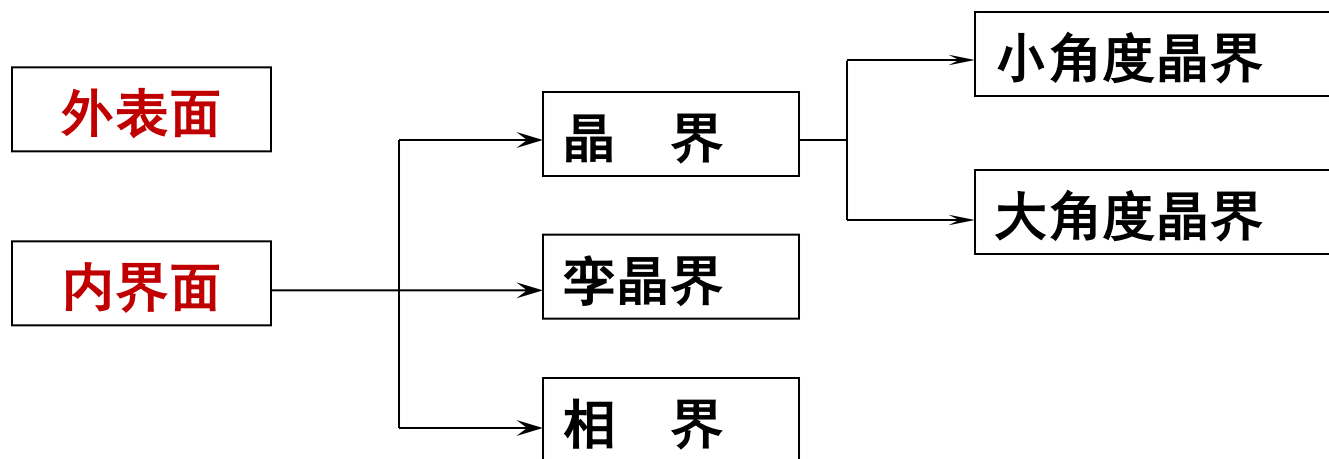


本章重点

- 点缺陷的基本概念平衡浓度公式
- 位错的基本概念、柏氏矢量、柏氏回路
- 位错的几何相关性之：运动（滑移、攀移、交割）、增殖、合成与分解
- 位错的力学相关性质：应力场、能量、作用在位错上的力
- 几何与力学交互作用： $\tau = Gb/r$
- 实际晶体中的位错：层错、扩张位错、面角位错
- 汤普森四面体
- 面缺陷：表面与界面的微观结构、能量特性及由其导致的其它性能
- 小角晶界的位错模型，大角晶界的重合位置点阵模型。
- 相界：共格，半共格（位错模型），非共格

面缺陷(二维)及其分类



□ 界面包括：外表面（自由表面）和内界面

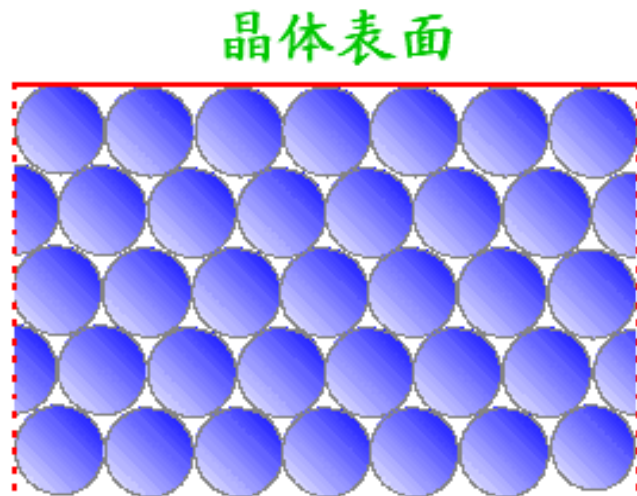
□ 表面：固体与气体或液体的分界面

□ 界面：固体内部、非正常规则原子排列、几个原子层厚的面

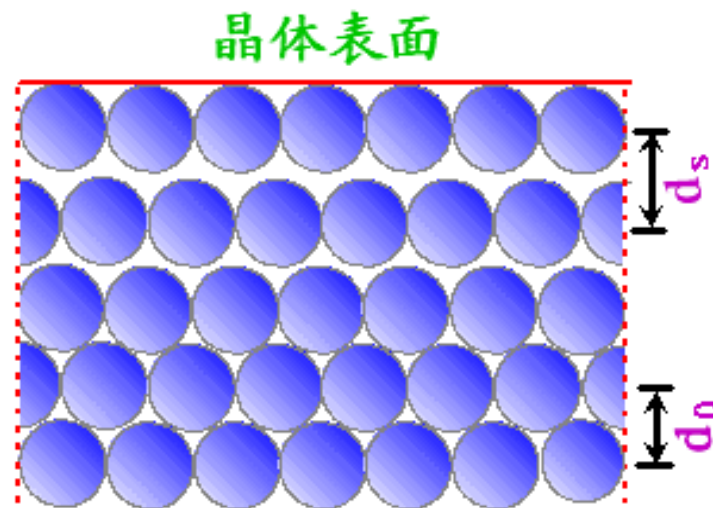
Grain boundary, Stacking fault, Twin boundary, Inter-phase boundary

表面

- 固体与气体或液体的分界面；
- 表面原子一侧没有固体原子与之键合，有较高能量；
- 几个原子层厚，有表面弛豫现象。



理想表面结构



表面弛豫

表面能

表面能： 定义为形成单位面积的新表面所需做的功（J/m²）

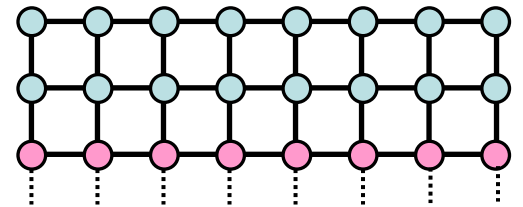
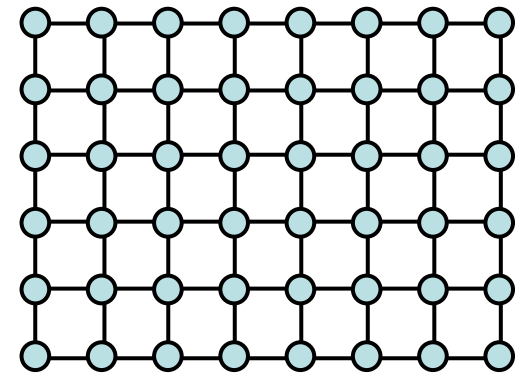
$$\gamma = \frac{\text{被割断的化学键数目}}{\text{形成了新的表面}} \times \left(\frac{\text{能量}}{\text{每个键}} \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} n_A n_B \varepsilon$$

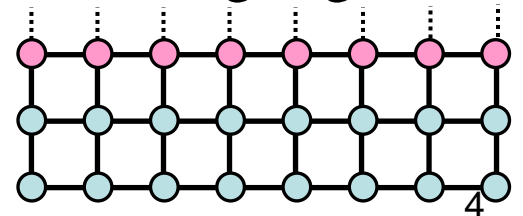
n_A =单位面积表面原子数

n_B =每个表面原子的断键数

ε =表面原子的键合能



Dangling bonds



■ 表面能与晶体表面原子排列致密程度有关，原子密排的表面具有最小的表面能。所以自由晶体暴露在外的表面通常是低表面能的原子密排晶面。

■ 晶体中的表面张力是各向异性的，表面能与曲率有关：曲率越大，表面能越大

■ 表面原子的较高能量状态及其所具有的残余结合键，将使外来原子容易被表面吸附，降低表面能。

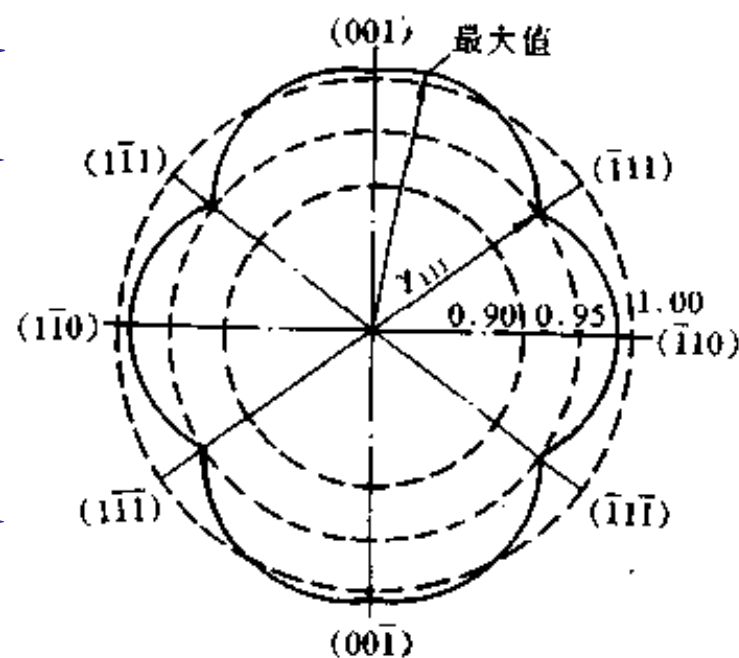
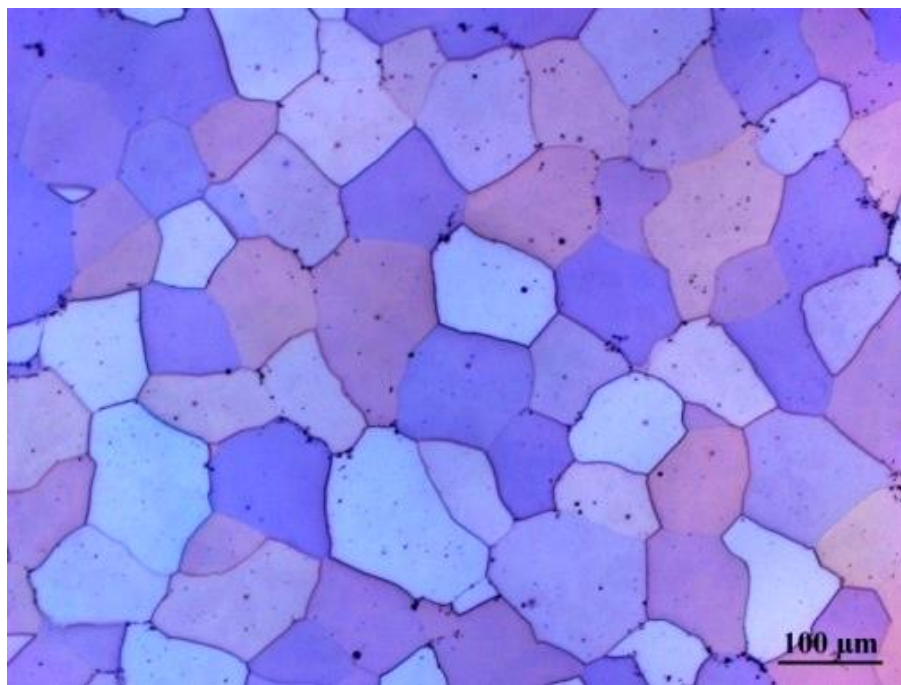


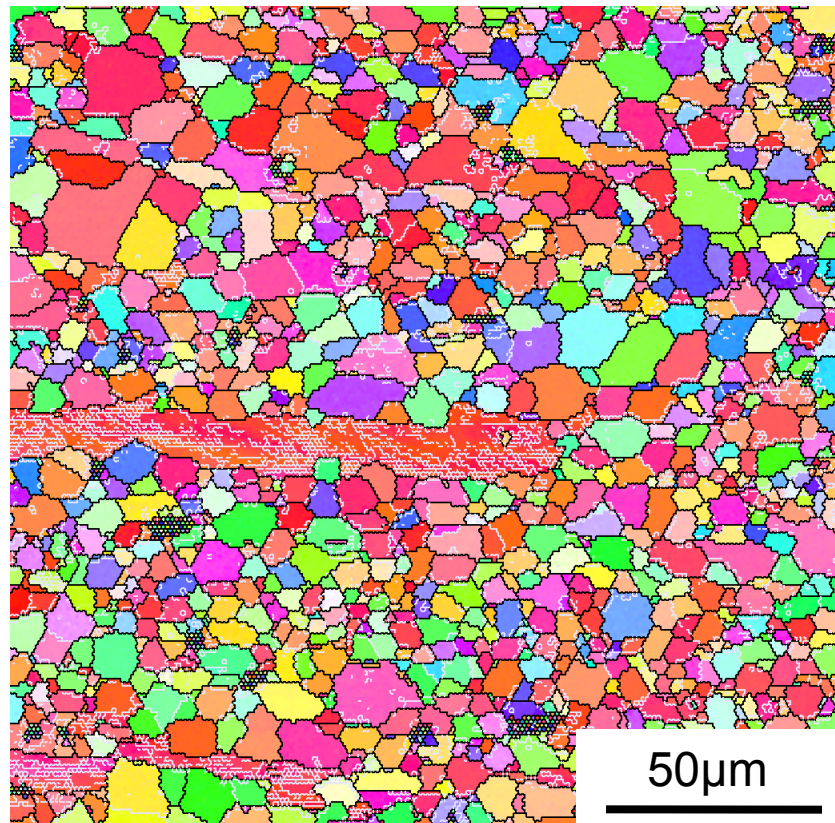
图 3.55 金在 1030℃ 于氢气氛中的表面能的极图(以 γ_{110} 为 1.000)

晶界

多数晶体物质是由许多晶粒所组成，属于同一固相但**位向不同**的晶粒之间的界面称为晶界，而每一个晶粒有时候又由若干个**位向稍有差异**的亚晶粒所组成，相邻亚晶粒间的界面称为亚晶界。一般情况下，晶粒的平均直径在0.015~0.25mm范围内，而亚晶粒的平均直径通常为0.001mm数量级。



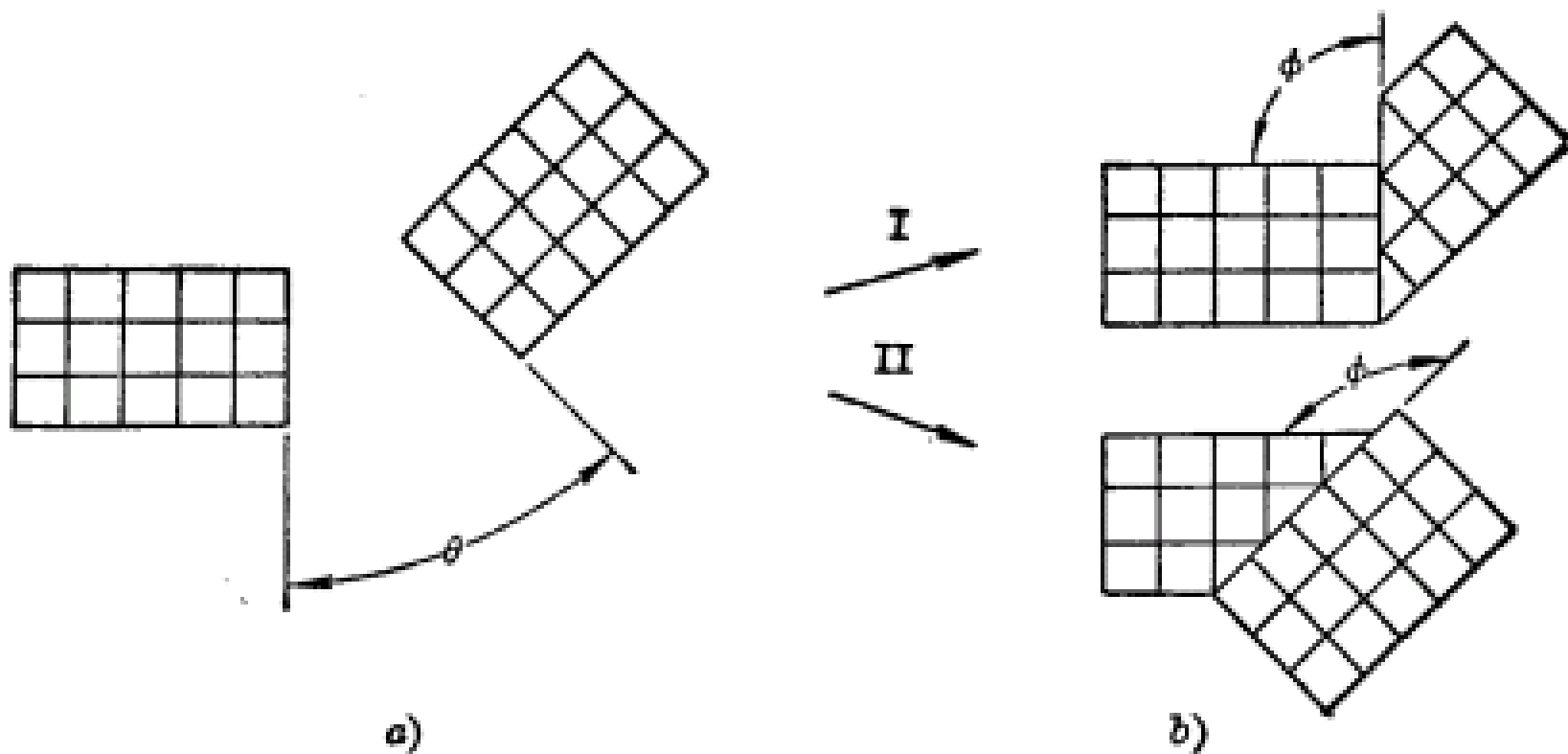
偏光金相



EBSD

晶界自由度

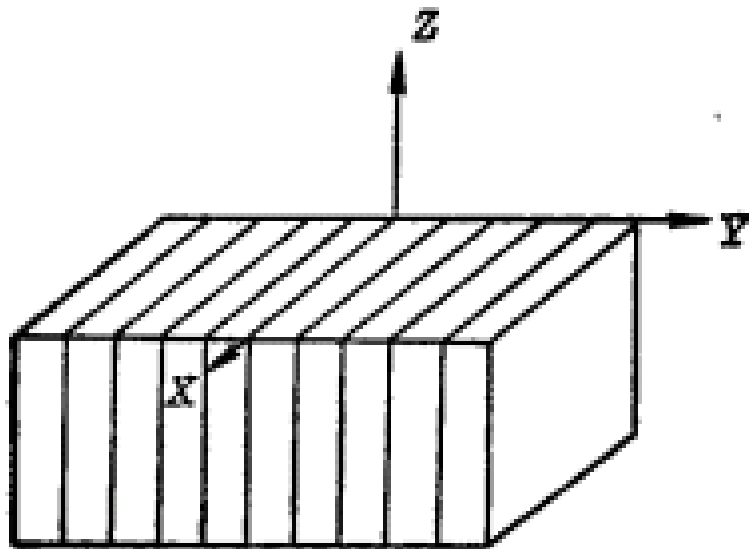
- 两个点阵(晶粒)相对的位向;
- 晶界相对于一个点阵(晶粒) 的位向。



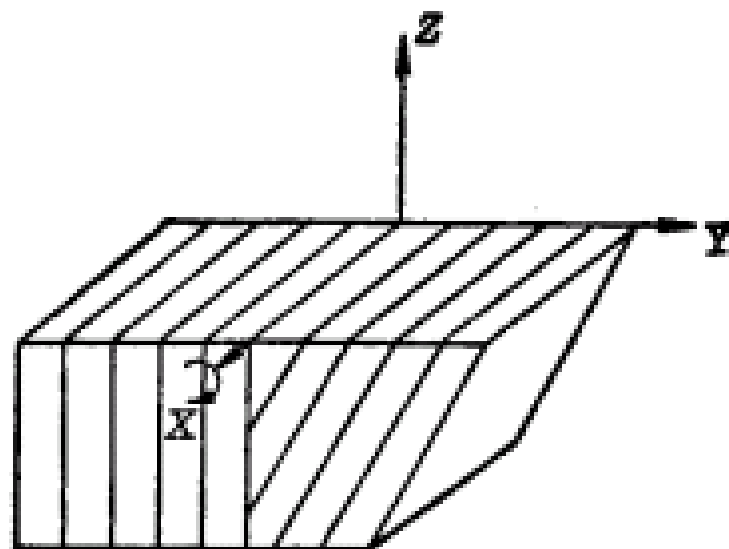
二维点阵的晶界有两个自由度

晶界自由度

- 两个点阵(晶粒)相对的位向;
- 晶界相对于一个点阵(晶粒) 的位向。



同位向晶粒可绕X, Y, Z 旋转



界面可绕 X, Z 旋转

三维点阵的晶界有五个自由度，三个自由度确定一个晶粒相对于另一晶粒的位向，另两个确定晶界相对于其中某一晶粒的位向。

晶界 { 小角度晶界 ($<10^\circ$)
 亚晶界 ($<2^\circ$)
 大角度晶界 ($>10^\circ$)

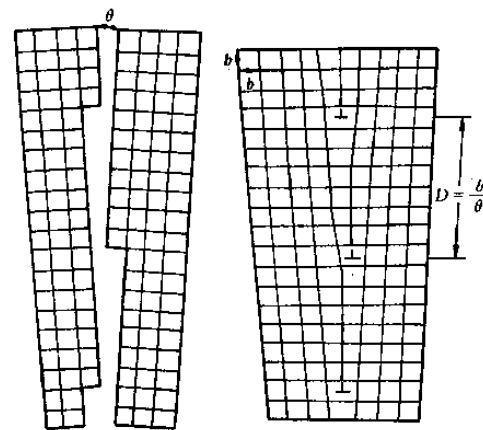


图 3.60 倾侧晶界

小角度晶界

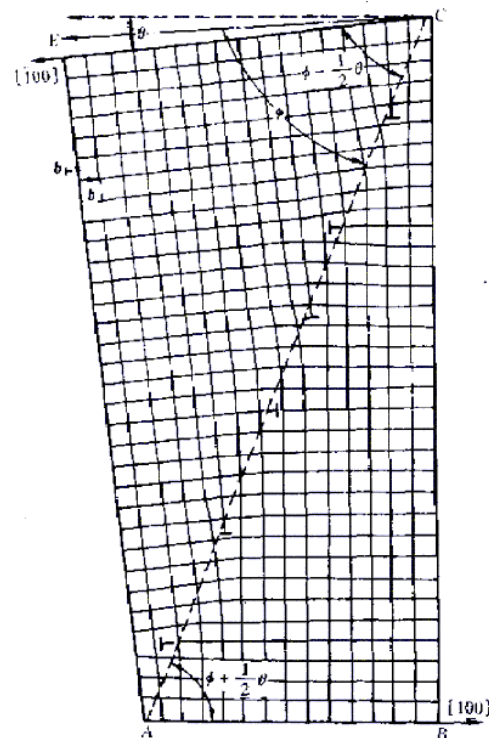
对称倾斜晶界：由平行的一组刃型位错所构成

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad \text{当 } \theta \text{ 很小时 } \sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2} \quad \text{因此 } D = \frac{b}{\theta}$$

不对称倾斜晶界：可看成两组柏氏矢量垂直的两交错形成所构成

$$D_{\perp} = \frac{b}{\theta \sin \varphi} \quad D_{\parallel} = \frac{b}{\theta \cos \varphi}$$

扭转晶界：可看成由相互交叉的螺型位错所组成



晶界 { 小角度晶界 ($<10^\circ$)
 亚晶界 ($<2^\circ$)
 大角度晶界 ($>10^\circ$)

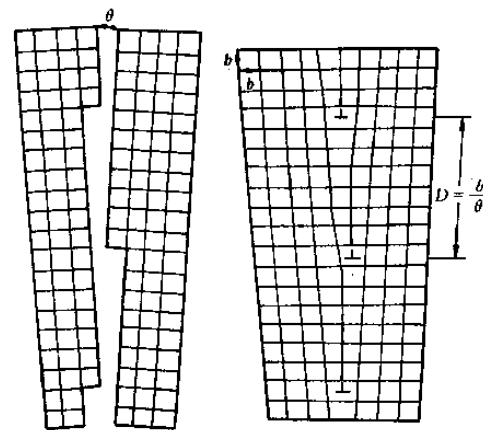


图 3.60 倾侧晶界

小角度晶界

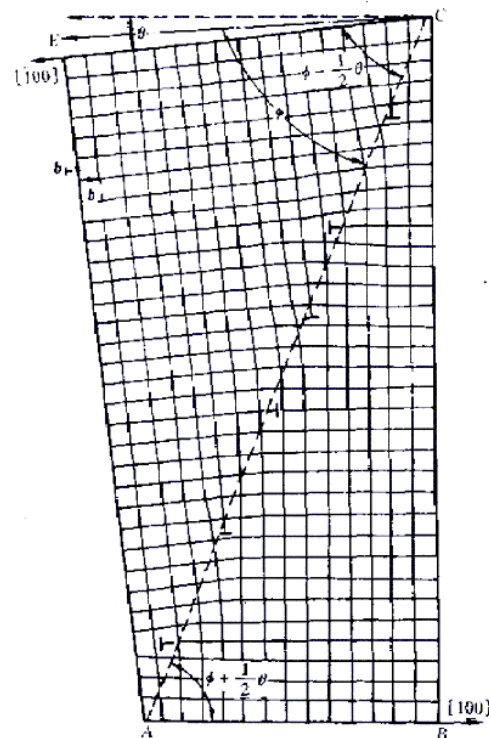
对称倾斜晶界：由平行的一组刃型位错所构成

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad \text{当 } \theta \text{ 很小时 } \sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2} \quad \text{因此 } D = \frac{b}{\theta}$$

不对称倾斜晶界：可看成两组柏氏矢量垂直的两交错形成所构成

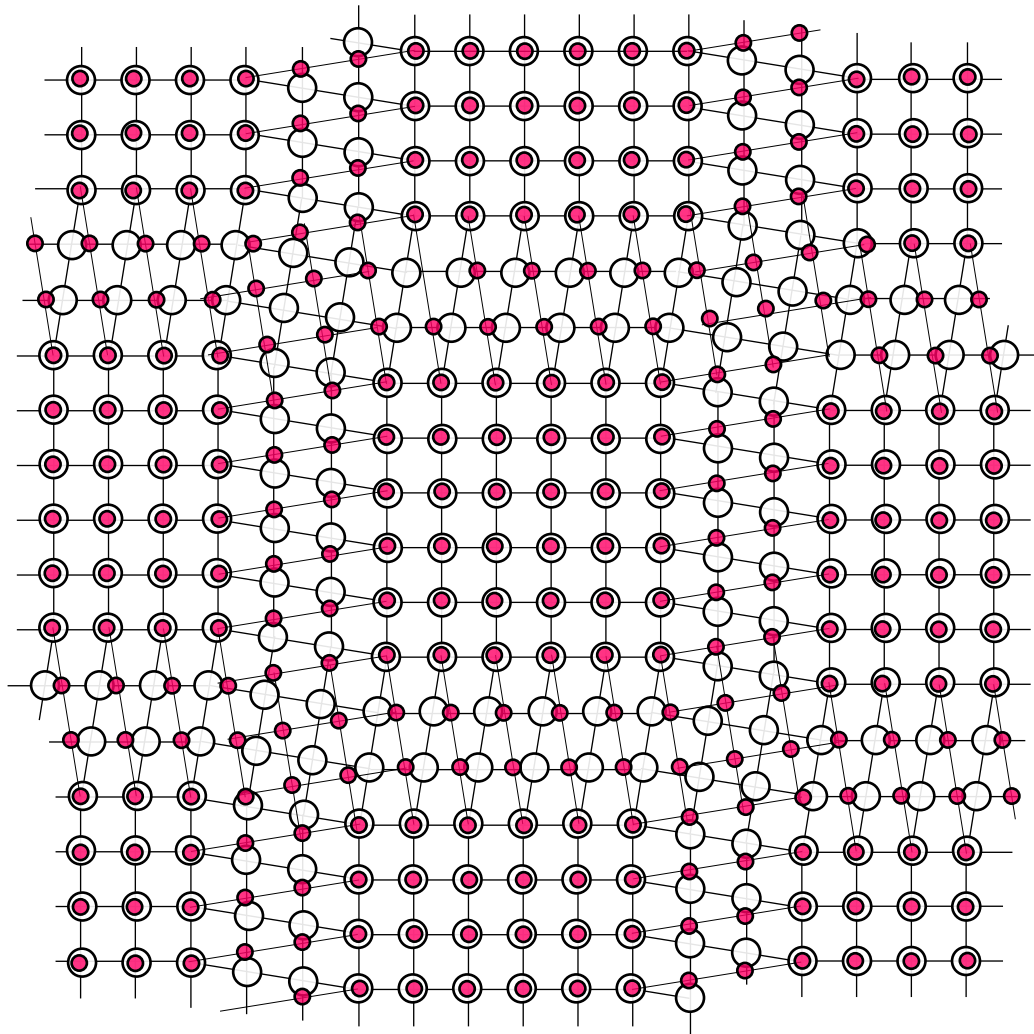
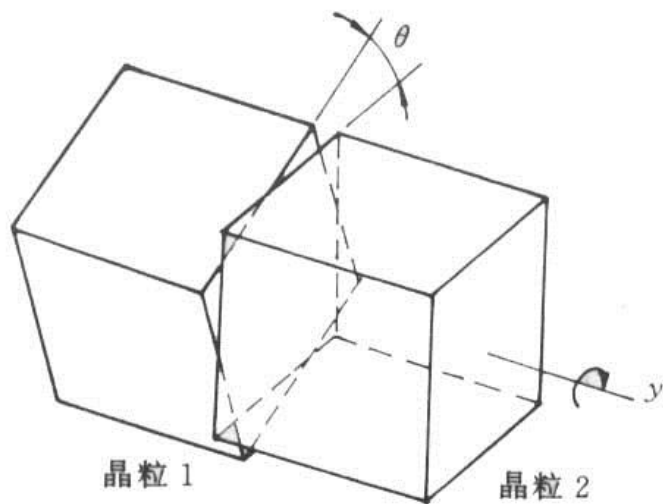
$$D_{\perp} = \frac{b}{\theta \sin \varphi} \quad D_{\parallel} = \frac{b}{\theta \cos \varphi}$$

扭转晶界：可看成由相互交叉的螺型位错所组成



扭转晶界

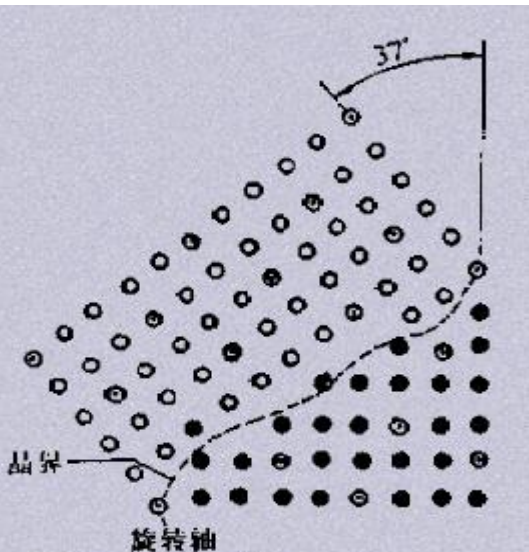
由相互交叉的螺型位错所组成。



*** 一般小角度晶界都可看成两部分晶体绕某一轴旋转一角度而形成，不过该转轴即不平行也不垂直晶界，故可看成一系列刃位错，螺位错或混合位错的网络组成。

大角度晶界 (High-angle grain boundary)

* 相邻晶粒在交界处的形状不是光滑的曲面，而是由不规则台阶组成的，ABCD特征区域

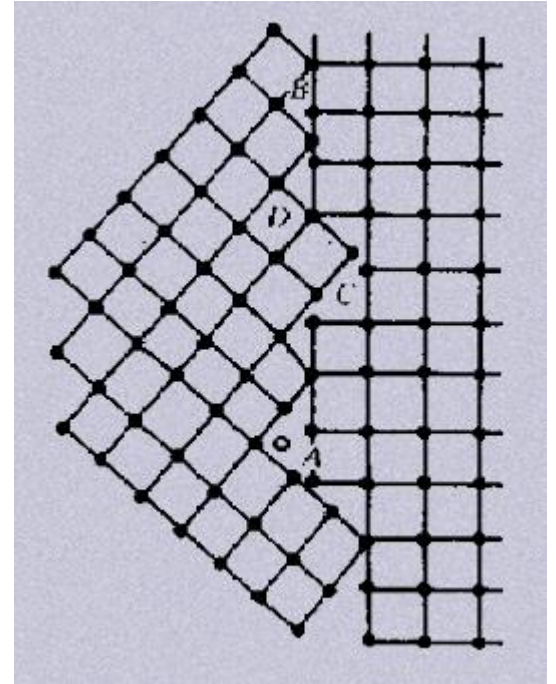


- 晶粒1的原子位置
- 晶粒2的原子位置
- 重合位置点阵中的原子位置

图 3.65 当两相邻晶位向差为 37° 时，存在的 $1/5$ 重合位置点阵

* 晶界可看成是好区与坏区交替相间组合而成的。

* 一般大角度晶界的宽度一般不超过三个原子间距。



• 重合位置点阵模型

** 晶界能较低


** 特殊位向

晶界能

- 晶界能：形成单位面积晶面时，系统自由能的增加，即 dF/dA 。它等于界面区单位面积的能量减去无界面时该区单位面积的能量。
- 也可看成由于晶界上点阵畸变增加的那部分额外自由能。

在纯金属中 $r = dF/dA$

在合金中
$$r = dF/dA - \sum_i u_i \left(\frac{dn_i}{dA} \right)$$



晶界面积A改变而引起的晶粒内i组元原子数的改变。

小角度晶界的界面能

单位长度刃型位错的能量： $E_{\text{刃}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + E_c$

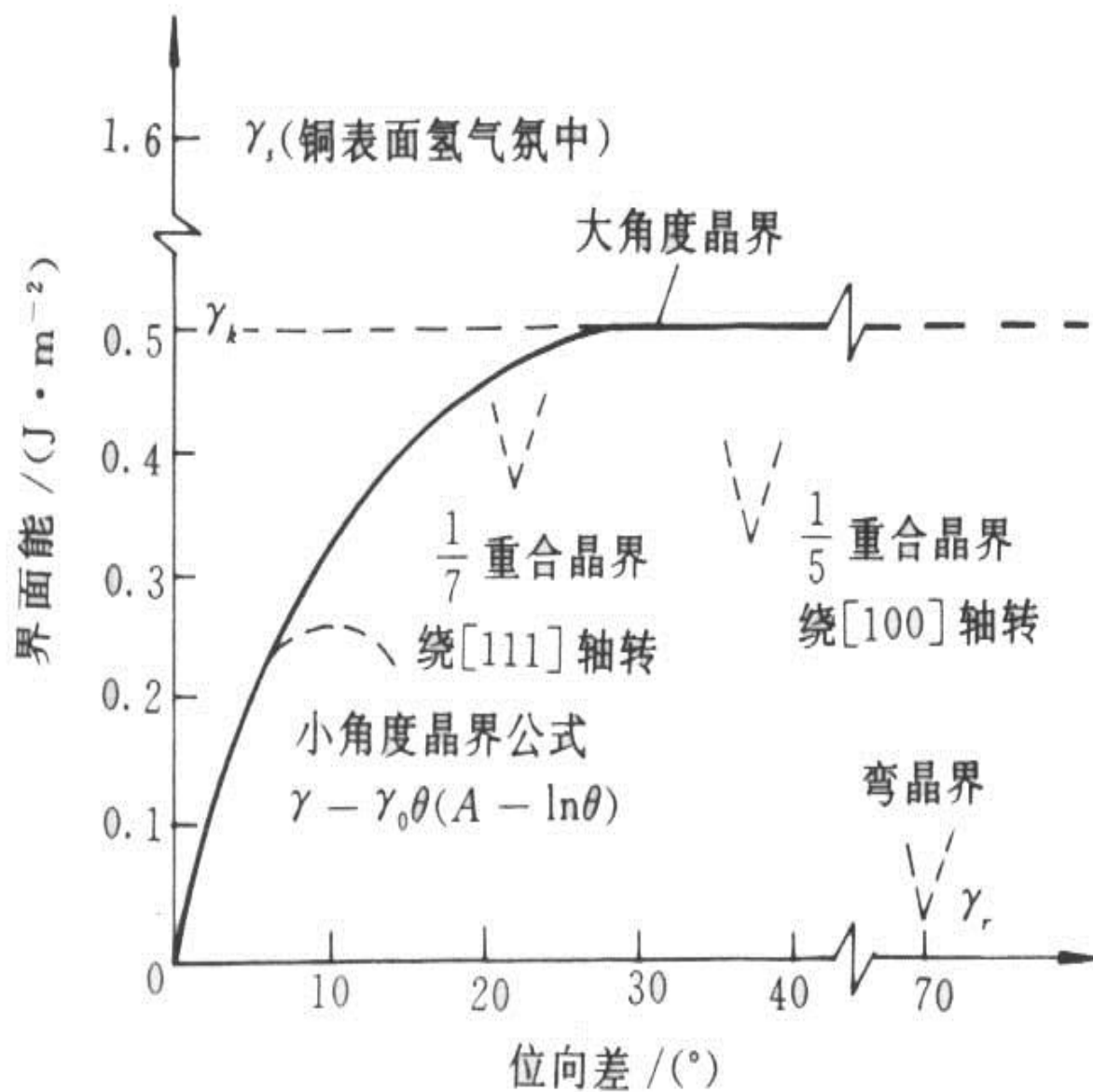
$$D = b/\theta \quad \text{而} \quad \gamma = \frac{E \cdot 1}{D \cdot 1} = E/D$$

$$\therefore \gamma = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{\theta}{b} \cdot E_c$$

令 $r_0 = b$, $R = D$ 则

$$\gamma = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \\ A = \frac{E_c^{\text{刃}} \cdot 4\pi(1-\nu)}{Gb^2} \end{array} \right.$$

故小角度晶界 γ 是相邻两晶粒之间位相差 θ 的函数



铜的不同类型界面的界面能

晶界的界面能的测量

晶界能可通过测定界面交角求出其相对值：

三个晶粒相遇，在达到平衡时，在o点处接口张力必须达到力学平衡

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \Phi_{12}} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \Phi_{23}} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \Phi_{31}}$$

故测得 $\Phi \rightarrow \gamma$

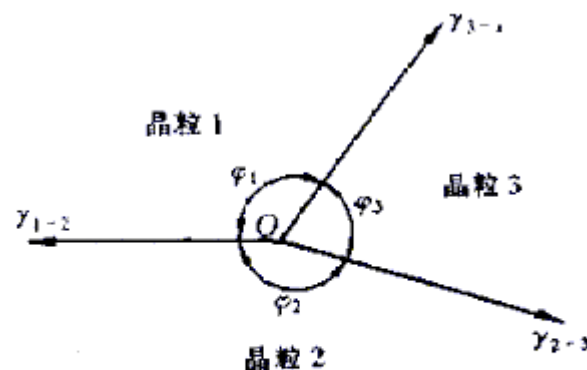


图 3.67 三个晶界相交于一直线
(垂直于图面)

- 以某一晶界能为基准，则通过测角度可求得其他界面能；
- 晶界能基本相等时，平衡状态的三叉晶界的各面角均趋于 120° 。

表面吸附

吸附是指外来原子或气体分子在界面上富集的现象。

作用：表面吸附可以在不同程度上抵消表面原子的不平衡力场，使作用力的分布趋于对称，降低了表面能，使体系处于较低的能量状态、更为稳定。

吸附是自发过程。降低的能量以热的形式释放，故**吸附过程是放热反应**，放出的热量称为**吸附热**。

放热反应，吸附进行的程度随温度升高而降低

原因：当温度升高时，原子或分子的热运动加剧，因而可能脱离固体表面而回到气相去，这一过程称为**解吸或脱附**，是吸附的逆过程。解吸随温度的升高而加快，解吸是吸热过程，解吸后表面能再度升高。

物理吸附机理：物理吸附是由范德华耳斯力作用而相互吸引的。

化学吸附机理：来源于剩余的不饱和键力，吸附时表面与被吸附分子间发生了电子交换，电子或多或少地被两者所共有，其实质上是形成了化合物，即发生了强键结合。

晶界内吸附

晶界内吸附：对金属材料的研究中发现少量杂质或合金元素在晶体内部的分布也是不均匀的，它们常偏聚于晶界，称这种现象为晶界内吸附。

机理：内吸附是异类原子与晶界交互作用的结果，由于外来原子的尺寸不可能与基体原子完全一样，在晶粒内部分布总要产生晶格应变，晶界处原子排列相对无序，故不论是大原子或小原子都可在晶界找到比晶内更为合适的位置，使体系总的应变能下降。因此在合适的条件下（如一定的温度，足够的时间），异类原子会逐渐扩散至晶界，**与基体原子的尺寸差距越大的原子，与晶界的交互作用则越强。**

实验发现：有些杂质原子的总含量并不高，但是在晶界层的含量却异常的高，这一偏聚状态对晶体的某些性能产生重要影响。

例如钢中加入微量的硼（ $w_B \approx 0.003\%$ ），这些硼原子主要分布于晶界，使晶界能明显下降，这抑制或减缓了第二相从晶界的形核和生长，从而改善了钢的淬火能力。

又如某些条件下，少量杂质元素 P, Sb, Sn 会引起钢的脆性沿晶断裂，原因就是这是杂质元素在晶界富集，降低了晶界强度所致。

晶界的平衡偏聚

- 晶界偏聚——内吸附（热力学平衡的偏聚）
- 特点：1) 溶质浓度不变时，一定的T对应一定平衡晶界偏聚量

2) $T \uparrow$ 偏聚量 \downarrow ,
$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

ΔE : 溶质原子在晶界上的能量差, C : 晶界浓度

C_0 : 晶内浓度

3) 晶界平衡偏聚量可以很显著
$$\frac{C}{C_0} = 10 - 10^4$$

4) 晶界偏聚区的范围约为4-几百埃

5) 在某种情况下可产生晶界上溶质原子的贫化——负吸附

6) 产生晶界偏聚的原因，有一种解释：固溶体中溶质原子和溶剂原子的尺寸不同，晶界偏聚可使系统能量降低

晶界特性

- 1) 晶界处点阵畸变大，存在晶界能，故晶粒长大和晶界平直化是一个自发过程
- 2) 晶界处原子排列不规则→阻碍塑性变形
→ H_b , $\sigma_b \uparrow$ (细晶强化)
- 3) 晶界处存在较多缺陷 (位错、空位等) → 有利原子扩散
- 4) 晶界能量高→固态相变先发生, $d \downarrow$ 形核率 \uparrow
- 5) 晶界能高→晶界腐蚀速度 \uparrow

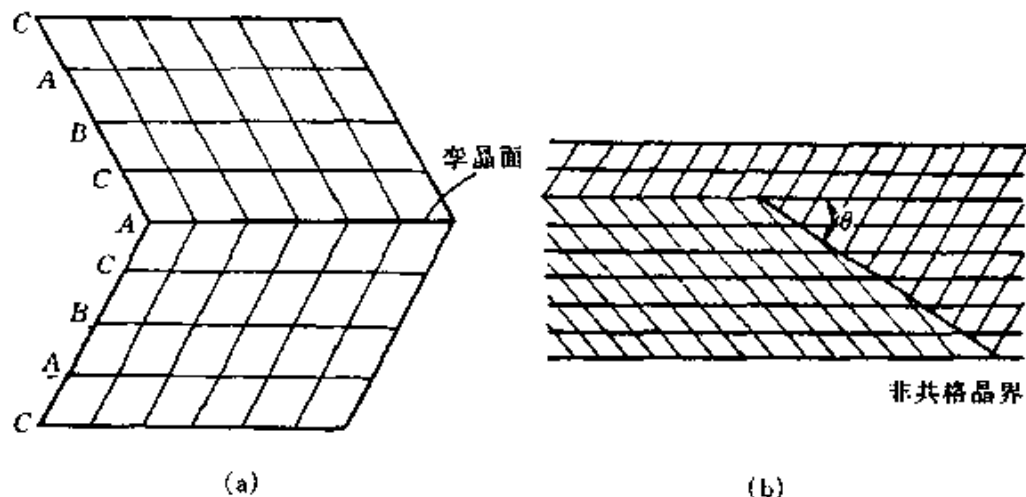
孪晶界 Twin boundary

孪晶——指两个晶体（或一个晶体的两部分）沿一个公共晶面构成对称的位相关系，这两个晶体就称为孪晶，这个公共的晶面即成为孪晶面

孪晶界

共格孪晶界：即孪晶面，其上的原子同时位于两侧晶体点阵的节点上，为两者共有。无畸变的完全共格界面，界面能（约为普通晶界能1/10）很低很稳定

非共格孪晶界：孪晶界相对于孪晶面旋转一角度，其上的原子只有部分为两者共有，原子错排较严重，孪晶能量相对较高，约为普通晶界的1/2

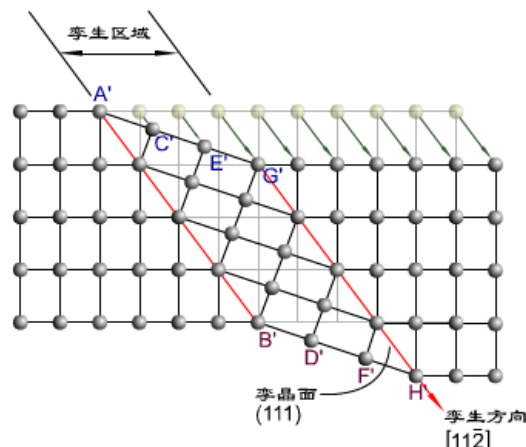


孪晶的形成

孪晶的形成 { 形变孪晶：连续的 $(1/6)\langle 112 \rangle$ 类型的滑移

生长孪晶

退火孪晶



ABCABCABCABC
 $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$
 CABCA
 $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$
 BCAB
 $\downarrow\downarrow\downarrow$
 ABC
 $\downarrow\downarrow$
 CA
 \downarrow
 B

- 孪晶的形成与堆垛层错密度相关，如fcc的 $\{111\}$ 面发生堆垛层错时为ABCACBACBA

$\triangle \triangle \triangle \triangle \triangle \triangle \triangle \rightarrow \triangle \triangle \triangle \nabla \nabla \nabla \nabla \nabla$

CAC处为堆垛层错

- 一般层错能高的晶体不易产生孪晶

相界 (Phase Boundary)

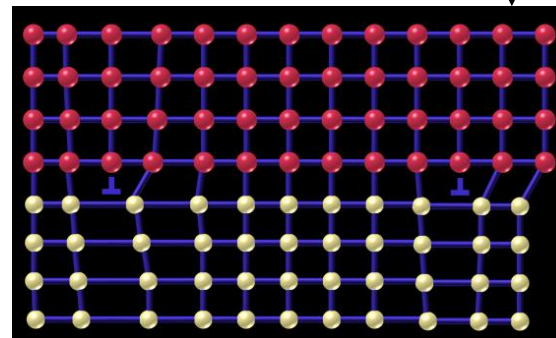
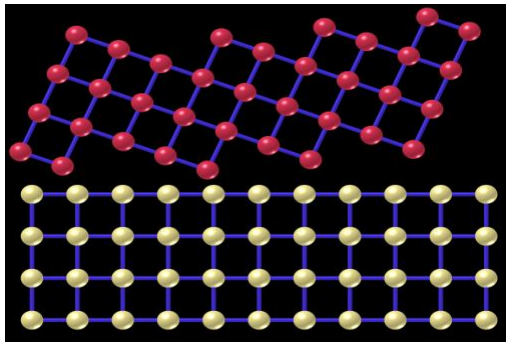
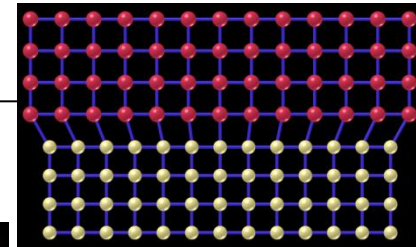
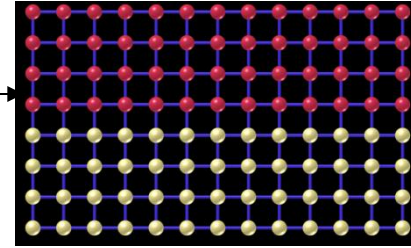
- 相界——具有不同结构的两相之间的分界面称为相界

共格界面：界面上的原子同时位于两相晶格的节点上，弹性畸变 $\delta > 0.05$

半共格相界：两相结构相近而原子间距相差较大时，部分保持匹配

错配度： $\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}$ 位错间距： $D = a_\beta / \delta$

非共格相界：两相原子排列相差很大，相界与大角度晶界相似



相界能 {
弹性应变能：共格时以应变能为主
化学交互作用能：非共格时的化学能为主