

第 7 章 表面和界面题解

1. 估计 fcc 结构以 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 作表面的表面能。设升华热为 $L_S(\text{J/mol})$ ，点阵常数为 a 。

解：升华热相当把晶体所有结合键断开的能量。设 U_b 为平均键能，每摩尔有 N_0 （亚佛加德罗常数）个原子，fcc 结构的配位数为 12，所以

$$L_S = 12N_0 \frac{U_b}{2} \quad \text{即} \quad U_b = \frac{L_S}{6N_0}$$

求晶体表面能的式子是

$$E_s = \gamma_s = \frac{1}{2} \sum_j \rho_{(q_j)} \varphi_{(q_j)} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_A} \varphi_{(q_j)}$$

fcc 结构每个晶胞含 4 个原子，所以原子体积 $V_A = a^3/4$ 。

- (1) 对于 $\{111\}$ 为表面，单位法线矢量 $n = [111]/\sqrt{3}$ ，它割断最近邻的键矢量为 $a[101]/2$ 、 $a[110]/2$ 和 $a[011]/2$ 。故表面能为

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_A} \varphi_{(q_j)} = \frac{U_b}{2} \frac{4}{a^3} \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{a}{2} [111] \cdot \{[101] + [110] + [011]\} \\ &= \frac{2\sqrt{3}}{a^2} U_b = \frac{L_S \sqrt{3}}{3a^2 N_0} \end{aligned}$$

- (2) 对于 $\{110\}$ 为表面，单位法线矢量 $n = [110]/\sqrt{2}$ ，它割断最近邻的键矢量为 $a[101]/2$ 、 $a[011]/2$ 、 $a[10\bar{1}]/2$ 、 $a[01\bar{1}]/2$ 和 $a[110]/4$ ，因为 (110) 面的面间距为 $a[110]/4$ ， $a[110]/2$ 穿过两个 (110) 面，所以对于 $[110]$ 方向的键矢量为 $a[110]/4$ 。表面能为

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_A} \varphi_{(q_j)} = \frac{U_b}{2} \frac{4}{a^3} \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{a}{2} [100] \cdot \{[101] + [011] + [10\bar{1}] + [01\bar{1}] + \frac{1}{2}[110]\} \\ &= \frac{5\sqrt{2}}{2a^2} U_b = \frac{L_S 5\sqrt{2}}{12a^2 N_0} \end{aligned}$$

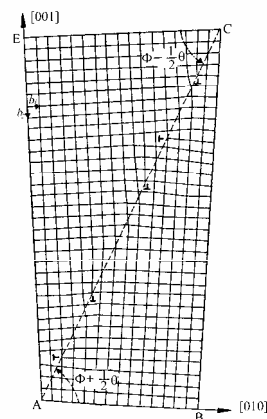
- (3) 对于 $\{100\}$ 为表面，单位法线矢量 $n = [100]$ ，它割断最近邻的键矢量为 $a[101]/2$ 、 $a[011]/2$ 、 $a[10\bar{1}]/2$ 和 $a[01\bar{1}]/2$ 。故表面能为

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_A} \varphi_{(q_j)} = \frac{U_b}{2} \frac{4}{a^3} \frac{a}{2} [100] \cdot \{[101] + [110] + [10\bar{1}] + [1\bar{1}0]\} \\ &= \frac{4}{a^2} U_b = \frac{4L_S}{6a^2 N_0} \end{aligned}$$

2. 简单立方晶体的 $[100]$ 轴倾转晶界，晶界上排列柏氏矢量为 $[00\bar{1}]$ 的位错的平均距离为 4nm ，柏氏矢量为 $[010]$ 的位错的平均距离为 8nm ，点阵常数 $a=0.3\text{nm}$ 。这是具有几个自由度的晶界？取向差多大？求出晶界的法线与 $[010]$ 夹角。

解：右图给出 (100) 面，晶界的位置如的 AB 表示，设两晶粒的取向差为 θ ，故 AC 与 CD 的夹角为 $\varphi - \theta/2$ ； AC 与 AB 的夹角为 $\varphi + \theta/2$ 。设 AC 长度为 1，柏氏矢量为 $[00\bar{1}]$ 的位错 $n = (DC - AB)/b$ ，即

$$n = \frac{1}{b} [\cos(\varphi - \theta/2) - \cos(\varphi + \theta/2)] \approx \frac{\theta}{b} \sin \varphi$$



柏氏矢量为[010]的位错 $n'=(AD-BC)/b$, 即

$$n' = \frac{1}{b} [\sin(\varphi - \theta/2) - \sin(\varphi + \theta/2)] \approx \frac{\theta}{b} \cos \varphi$$

按题意

$$D = \frac{1}{n} = \frac{b}{\theta \sin \varphi} = 8\text{nm}$$

$$D' = \frac{1}{n'} = \frac{b}{\theta \cos \varphi} = 4\text{nm}$$

上两式相除, 得

$$\frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} = \cot \varphi = 2 \quad \text{故 } \varphi = 26.57^\circ$$

把 φ 代入前面式子, 得取向差 θ

$$\theta = \frac{b}{D \sin \varphi} = \frac{0.3}{8 \sin 26.57^\circ} = 0.0839 \text{ 弧度}$$

$$\theta = 0.0839 \frac{180}{\pi} = 4.81^\circ$$

3. 简单立方晶体中, 3 个倾转晶界相交 1 个晶粒棱上, 它们两两之间获得取向差的转轴相同, 各晶界与倾转对称位置夹角分别为 φ_1 、 φ_2 和 φ_3 , 位错密度分别为 ρ_1 、 ρ_2 和 ρ_3 。求证:

$$\sum_i \frac{\rho_i}{\sin \varphi_i + \cos \varphi_i} = 0 \quad (i=1,2,3)$$

说明用这一式子来验证位错界面模型的优点。如图 7-53 三个晶界, 测量得到如下数据, 根据这些数据验证上述式子。

晶界	与[100]方向的夹角 φ	ρ/cm^{-1}
CD	6	2.01×10^3
AB	56	1.95×10^3
EF	32.5	4.46×10^3

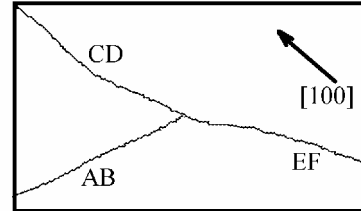


图 7-53

解: 讨论的是简单立方, 设各个亚晶界的位向差为 θ_i , 因为晶粒两两之间的转轴相同, 都为 [100], 所以绕三个晶界的相交的晶棱转一圈后没有取向差, 即 $\sum \theta_i = 0$, 而

$\theta_i = \rho_i b / (\cos \varphi_i + \sin \varphi_i)$, 故

$$\sum \theta_i = \sum \frac{\rho_i b}{\cos \varphi_i + \sin \varphi_i} = 0 \quad \text{即} \quad \sum \frac{\rho_i}{\cos \varphi_i + \sin \varphi_i} = 0$$

用这样的式子来验算晶界模型的优点是可以不测定每个晶界两侧的取向差。

验证: 把给出的数据代入上式得

$$\frac{2.01}{\cos 6^\circ + \sin 6^\circ} + \frac{1.95}{\cos 56^\circ + \sin 56^\circ} - \frac{4.46}{\cos 32.5^\circ + \sin 32.5^\circ} = 1.829 + 1.405 - 3.230 = 0$$

4. 测量 Fe 和 Pb 的小角度晶界能和取向差的数据如下, 证明它们符合 $\gamma_b = E_0 \theta (A - \ln \theta)$ 的关系, 设 $A \approx 1$, 估计 E_0 值。把估计的 E_0 值和理论计算的 E_0 值作比较。 $G_{\text{Fe}} = 8.8 \times 10^{10} \text{Pa}$, $G_{\text{Pb}} = 1.01 \times 10^{10} \text{Pa}$, $a_{\text{Fe}} = 0.286 \text{nm}$, $a_{\text{Pb}} = 0.494 \text{nm}$, 设泊桑比 ν 都为 1/3。

Fe	$\theta(\text{度})$	2.13	4.73	5.32	5.90	7.69	13.4
	$\gamma/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	0.227	0.473	0.587	0.612	0.761	0.973
Pb	$\theta(\text{度})$	2.85	3.42	6.27	8.00	12.00	
	$\gamma/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	0.065	0.081	0.115	0.122	0.149	

解： $\gamma_b = E_0 \theta (A - \ln \theta)$ 是非线性方程，其形式比较复杂，用正规的拟合方法求式中的系数是很复杂的，这里用简单的试探办法来求其系数。因为系数 $A = W_{co}/E_0 b$ ，可把它近似看作 1。这样，方程变为 $\gamma_b/E_0 = \theta - \theta \ln \theta$ 。因为式中的 θ 的单位是弧度，所以把题目给出的角度换成弧度，并且为了试探方便，也算出 $\theta \ln \theta$ 的值。

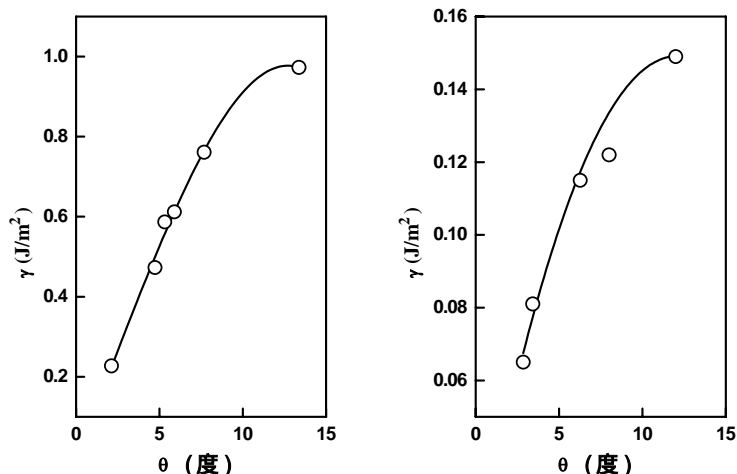
Fe	$\gamma/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	0.227	0.473	0.587	0.612	0.761	0.973
	$\theta(\text{弧度})$	0.0372	0.0826	0.0929	0.1030	0.1342	0.2334
	$\theta \ln \theta$	-0.1224	-0.2060	-0.2208	0.2341	-0.2695	-0.3391
Pb	$\gamma/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	0.065	0.081	0.115	0.122	0.149	
	$\theta(\text{弧度})$	0.0498	0.0597	0.1094	0.1396	0.2094	
	$\theta \ln \theta$	-0.1494	-0.1683	-0.2420	-0.2748	-0.3274	

对于 Fe，根据数据试探得 E_0 约为 1.8；对于铅，根据数据试探得 E_0 约为 0.35。根据给出的数据，计算 Fe 和 Pb 的理论 E_0 值。首先算出 Fe 和 Pb 的柏氏矢量 b ，Fe 属于体心立方结构， $b = a\sqrt{3}/2 = 0.286\sqrt{3}/2\text{nm} = 0.2477\text{nm}$ ，Pb 属于面心立方结构， $b = a\sqrt{2}/2 = 0.494\sqrt{2}/2\text{nm} = 0.3493\text{nm}$ 。

$$\text{Fe: } E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} = \frac{8.8 \times 10^{10} \times 0.2477 \times 10^{-9}}{4\pi(1-1/3)} \text{Jm}^{-2} = 2.6 \text{Jm}^{-2}$$

$$\text{Pb: } E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} = \frac{1.01 \times 10^{10} \times 0.3493 \times 10^{-9}}{4\pi(1-1/3)} \text{Jm}^{-2} = 0.41 \text{Jm}^{-2}$$

这些数值和实验估算的值接近，但是由于假设 $A=1$ ，并且对 E_0 没有最佳拟合，故所得的值是有一定的差距。下面左图和右图分别是 Fe 和 Pb 的晶界能与取向差的关系。



5. f.c.c 晶体以[100]为轴转动多大的角度才会出现 $\Sigma=5$ 的相符点阵？画图加以证明。

解：对于立方结构点阵，一个点阵 L_1 绕 $[u \ v \ w]$ 轴转动 θ 获得 L_2 ，2 个穿插点阵能形成某一 Σ 值的 CSL 要满足以下条件

$$\Sigma = X^2 + NY^2$$

$$N = u^2 + v^2 + w^2$$

$$\theta = 2 \arctan(Y\sqrt{N}/X)$$

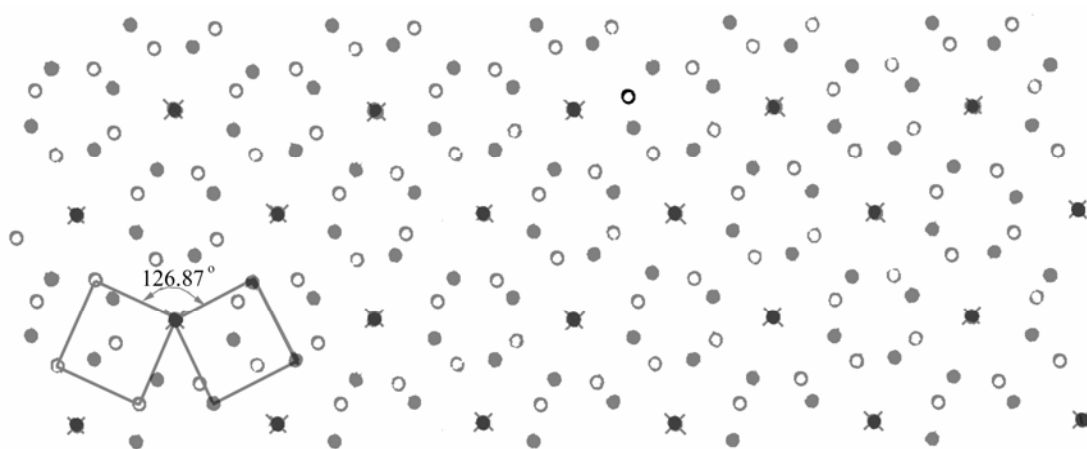
现在 $N = u^2 + v^2 + w^2 = 1$ 、 $\sum = 5$ ，故

$$\sum = x^2 + y^2 = 5 \quad \theta = 2 \arctan(y/x)$$

可能选择的方案是： $x=1$ 、 $y=2$ 或 $x=2$ ， $y=1$ 。

对于 $x=1$ ， $\theta = 2 \arctan 2 = 126.87^\circ$ ，对于 $x=2$ ， $\theta = 2 \arctan(1/2) = 53.13^\circ$ 。因为这两者相加为 180° ，即这两者可按任一种角度转动的方向相反获得，而面心立方的[100]轴包含 2 此对称轴，因而它们是等效的。

下图是一个面心立方晶体(黑点)以[100]轴相对另一面心立方晶体(白点)转动 126.87° 后相互穿插的(100)面，其中黑点并带×号的点是重合的点。从图可以看出，每 5 个阵点有一个重合，说明上面的计算是对的。



6. Bi 在 Cu 的晶界上偏聚后按 ($C_B/C_B^0=0.99$) 使 Cu 变脆，估算室温下 Bi 在晶内的浓度为多大? 设 Cu 的晶粒直径约为 0.01mm ，估计 Bi 的平均浓度多大时能发生这种现象。设 Bi 原子在晶内引起的畸变能为 $6.6 \times 10^4 \text{J/mol}$ ，Bi 在 Cu 晶界上的畸变能可忽略，晶界为单原子层， $C_B^0 \approx 1$ 。原子体积约为 0.0425nm^3 。

解：晶界偏聚的式子是： $\frac{C_B}{C_B^0 - C_B} = \frac{C_C}{1 - C_C} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$ ，其中 C_B^0 是在晶界的原子位置分数； C_B 和 C_C 分别是晶界中和晶内的溶质原子分数； ΔG 是溶质原子在晶界与在晶内的自由能差。上式可以改写成

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

现在 $C_B/C_B^0=0.99$ ， $\Delta G=-6.6 \times 10^4 \text{J/mol}$ ， $T=298\text{K}$ ，故

$$\frac{1}{1/0.99 - 1} = \frac{C_C}{1 - C_C} \exp\left(\frac{6.6 \times 10^4}{8.314 \times 298}\right)$$

即 $99(1 - C_C) = 3.708 \times 10^{11} C_C$

结果 $C_C = \frac{99}{3.708 \times 10^{11} + 99} = 2.67 \times 10^{-10}$

对于平均浓度，首先要将单位晶体中所有溶质原子数计算出来。以立方体表示一个晶粒，设原子体积为 Ω ，则单位体积中的总原子数为 $1/\Omega$ ；晶界厚度约为 $\sqrt[3]{\Omega}$ 、晶粒直径为 d (立

方体的边长)、单位体积中晶界面积为 $3\sqrt{\Omega}/d$, 则单位体积中晶界的原子位置数为 $3\sqrt{\Omega}/d\Omega$; 单位体积中晶粒内的体积为 $(1-3\sqrt{\Omega}/d)\Omega$, 则单位体积中晶粒内的原子位置数为 $(1-3\sqrt{\Omega}/d)\Omega$ 。平均浓度 \bar{C} 等于在单位体积中在晶界的 Bi 原子数加上单位体积中在晶内的 Bi 原子数再除以单位体积中的总原子数, 即

$$\begin{aligned}\bar{C} &= \frac{3\sqrt{\Omega}(C_B/C_{B_0})/\Omega + (1-3\sqrt{\Omega}/d)C_C/\Omega}{1/\Omega} = \frac{3\sqrt{\Omega}(C_B/C_{B_0})}{d} + (1-\frac{3\sqrt{\Omega}}{d})C_C \\ &= \frac{3\sqrt{0.0425}}{0.01 \times 10^6} \times 0.99 + (1-\frac{3\sqrt{0.0425}}{0.01 \times 10^6}) \times 2.67 \times 10^{-10} \approx 1.036 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

这说明很低的平均浓度下就会发生这种危害的偏聚。

7. 如果 Bi 在 Cu 晶界中含量是饱和浓度的 1/3 就可以消除 Cu 的脆性, 问要加热到什么温度淬火才能消除其脆性?

解: 根据晶界偏聚的式子 $\frac{C_B}{C_B^0 - C_B} = \frac{C_C}{1 - C_C} \exp(-\frac{\Delta G}{kT})$, 可以看出晶界偏聚程度随温度升高而减小。当晶界的溶质原子浓度降时, 晶内的浓度会增加。设晶界的饱和浓度为 1, 晶界浓度降低为饱和浓度的 1/3, 即单位体积晶体中有 $2(3\sqrt{\Omega}/d\Omega)/3$ 溶质原子转移进晶内。晶内浓度增加量 C'_C

$$C'_C = \frac{2}{3} \frac{3\sqrt{\Omega}/d\Omega}{1/\Omega - 3\sqrt{\Omega}/d\Omega} = \frac{2}{3} \frac{3\sqrt{\Omega}}{d - 3\sqrt{\Omega}} = \frac{2}{3} \frac{3\sqrt{0.0425}}{0.01 \times 10^6 - 3\sqrt{0.0425}} = 6.98 \times 10^{-5}$$

因为原来晶内的浓度比这低几个数量级, 所以可以近似认为晶界浓度就是 C'_C 。把所有数据代入偏聚浓度式子, 即

$$\frac{1/3}{1-1/3} = \frac{6.98 \times 10^{-5}}{1-6.98 \times 10^{-5}} \exp(\frac{6.6 \times 10^4}{8.314 \times T})$$

$$\text{即 } \exp(\frac{6.6 \times 10^4}{8.314 \times T}) = 7.15 \times 10^3$$

$$\text{故 } T = \frac{6.6 \times 10^4}{8.314 \times \ln(7.15 \times 10^3)} = 894.5\text{K}$$

加热到 894.5K 后, 晶界偏聚可降到不发生脆性的程度。

8. 硫在 α -Fe 晶界中富集, 在 700°C 时富集率 C_B/C_0 为 7170; 在 500°C 时富集率为 15700, 估算硫原子与 α -Fe 原子的键合能 (答案以 kJ/mol 表示)。

解: 因为晶界和晶内的浓度都比 1 小很多, 所以用偏聚的简化式子 $C_B = C_0 \exp(-\frac{\Delta G}{kT})$,

即 $-\Delta G = RT \ln(C_B/C_0)$ 。

在 700°C (973K) 时, $-\Delta G = 8.314 \times 973 \times \ln 7170 = 71.8\text{KJ/mol}$;

在 550°C (823K) 时, $-\Delta G = 8.314 \times 823 \times \ln 15700 = 66.1\text{KJ/mol}$ 。

这两个温度下平均, 得 $-\Delta G = 69\text{KJ/mol}$ 。

9. 有一个 fcc 结构和 hcp 结构的共格界面, 两相取向关系为 $\{111\}_{\text{fcc}} \parallel \{0001\}_{\text{hcp}}$; $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{hcp}}$, 点阵常数 $a_{\text{fcc}}=0.33\text{nm}$, $a_{\text{hcp}}=0.26\text{nm}$ 。问晶界上有什么样的位错? 位错是如何布置的? 位错间距有多大?

解：fcc 结构的{111}面和 hcp 结构的{0001}面的原子排布是相同的，按题给出的取向关系，他们的原子排布的位向相同，只是点阵间距不同。fcc 的{111}面的原子间距 $d_{\text{fcc}} = a_{\text{fcc}} \sqrt{2}/2 = 0.33\sqrt{2}/2 = 0.233\text{nm}$ ，hcp 的{0001}面的原子间距 $d_{\text{hcp}} = a_{\text{hcp}} = 0.26\text{nm}$ 。共格时在 $\langle 111 \rangle_{\text{fcc}}$ 方向的错配 δ 为

$$\delta = \frac{d_{\text{hcp}} - d_{\text{fcc}}}{(d_{\text{hcp}} + d_{\text{fcc}})/2} = \frac{0.26 - 0.233}{(0.26 + 0.233)/2} = 0.1095$$

这些错配由错配位错容纳。在界面上错配的柏氏矢量 $b = (d_{\alpha} + d_{\beta})/2$ ，所以，错配位错的间距 D 为

$$D = \frac{b}{\delta} = \frac{(d_{\text{hcp}} + d_{\text{fcc}})}{2\delta} = \frac{(0.26 + 0.233)}{2 \times 0.1095} = 2.25\text{nm}$$

因 $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ 有三个方向，故 $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ 上有三组这样的位错。

10. 设二维长方形晶体，边长为 L_1 和 L_2 ， L_1 和 L_2 两边的界面能分别为 γ_1 和 γ_2 ，若面积保持不变，求证其平衡形状有 $L_1/L_2 = \gamma_2/\gamma_1$ 的关系。

解：此晶体的总表面能 $E = 2(L_1\gamma_1 + L_2\gamma_2)$ ，形状平衡时，有如下关系：

$$dE = 2(L_1 d\gamma_1 + \gamma_1 dL_1 + L_2 d\gamma_2 + \gamma_2 dL_2) = 0$$

因 γ_2 和 γ_1 与长度无关，上式变成

$$\gamma_1 dL_1 + \gamma_2 dL_2 = 0$$

因为面积 $L_1 L_2 = \text{常数}$ ，即 $L_1 dL_2 + L_2 dL_1 = 0$ ，把这一关系代入上式，得 $L_1/L_2 = \gamma_2/\gamma_1$ 。证毕。

11. 一种金属板，其中含有稳定的第二相粒子（在退火时不溶解），体积分数为 2×10^2 ，平均直径为 $0.5\mu\text{m}$ 。问退火后晶粒直径能否超过 $50\mu\text{m}$ ？（基体与第二相的界面能是常数）

解：按比较粗略的分析，第二相粒子半径 r 和体积分数 f 与基体晶粒长大极限半径 R^* 间的关系为 $R^* = \frac{4r}{3f}$ ，故

$$d^* = \frac{8r}{3f} = \frac{8 \times 0.5/2}{3 \times 2 \times 10^{-2}} \mu\text{m} = 33\mu\text{m}$$

所以不可能超过 $50\mu\text{m}$ 。

12. 一根很细的铜丝，一个大角度晶界贯穿其截面，晶界和丝轴成 25° 。经退火后，晶界发生什么变化？变化的驱动力随界面与丝轴的夹角 θ 如何变化？若上述的晶界是孪晶界，退火时会发生什么变化，为什么？

解：界面转动的驱动力是总界面能 ($E = S\gamma$ ， S 为界面的面积， γ 为界面能) 随位置的改变 ($\Delta E/\Delta\theta$)。即

$$\frac{\Delta E}{\Delta\theta} = S \frac{\Delta\gamma}{\Delta\theta} + \gamma \frac{\Delta S}{\Delta\theta}$$

式中第一项表示界面离开原来晶界位置因单位界面能随位置改变而使总界面能改变，第二项表示晶界离开原来晶界位置因界面面积改变而使总界面能改变。

于大角度晶界，一般晶界能量不随其位置而变化，减小晶界面积可以减少系统的总界面能。退火时，晶界向减小晶界面积方向转动，即向晶界面与丝轴垂直的方向转动，到达垂直位置后，此时界面面积最小，所以停止转动。

对于孪晶界，以 γ_t 和 γ_b 分别表示孪晶界和普通大角度晶界的界面能，界面离开原来孪晶界位置即变为普通大角度晶界，而大角度晶界能量不随其位置变化，所以 $\Delta\gamma/\Delta\theta$ 可以直接用

$(\gamma_b - \gamma_t)$ 表示。设铜丝的横截面积为 1，现在位置的界面积 $S = 1/\sin 25^\circ = 2.366$ ，转动时的界面面积改变 $\Delta S = -(\cos \theta / \sin^2 \theta) \Delta \theta = -5.074 \Delta \theta$ 。故

$$\frac{\Delta E}{\Delta \theta} = S(\gamma_b - \gamma_t) + \gamma_b \Delta S = S(1 - \frac{\gamma_t}{\gamma_b}) + \Delta S = 2.366(1 - \frac{\gamma_t}{\gamma_b}) + 5.074$$

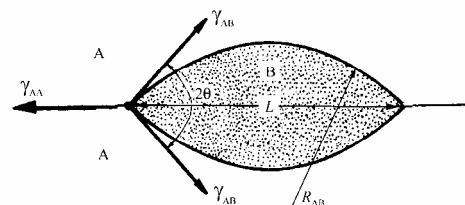
如果 $\Delta E / \Delta \theta > 0$ ，则晶界不能转动，即

$$\frac{\gamma_t}{\gamma_b} < 1 + \frac{5.074}{2.366} = 3.145$$

时晶界不能动。孪晶的界面能比非孪晶的晶面能低很多，铜的普通大角度晶界能是孪晶界能的 10 倍多，所以此孪晶界不能转动。

13. 金属 A 中的第二相在晶内为球状，在 A 的界面上为双球冠状。设 B 在 A 上的二面角 2θ 为 120° 以及 0° ，问在这两种情况下，B 在晶界上还是在晶内稳定？双球冠体积为 $2\{\pi R^3[(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)/3]\}$ ；双球冠的表面积为 $2\{2\pi R^2[(1-\cos\theta)]\}$ ，其中 R 是球冠的曲率半径。

解：第二相在晶粒内呈球状，半径为 R ，体积 $V = 4\pi R^3/3$ ，表面积 $S = 4\pi R^2$ 。双球冠体积 $V' = 2\{\pi R^3[(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)/3]\}$ ，双球冠的表面积 $S' = 2\{2\pi R^2[(1-\cos\theta)]\}$ ，其中 R 为球冠的曲率半径。当在晶界形成双球冠后，减少了直径 $L = 2R\sin\theta$ 的圆的 A 晶界面积，如右图所示。



当 $2\theta = 120^\circ$ 时， $\gamma_{AA} = 2\gamma_{AB}\cos 60^\circ = \gamma_{AB}$ 。若 B 相在 A 晶粒的晶界成双冠球状，增加的总界面能 ΔE 为

$$\begin{aligned} \Delta E &= \gamma_{AB} \times 4\pi R_{AB}^2 (1 - \cos 60^\circ) - \pi (L/2)^2 \gamma_{AA} \\ &= \gamma_{AB} \times 2\pi R_{AB}^2 - \pi R_{AB}^2 \sin^2 60^\circ \gamma_{AB} = \gamma_{AB} \times \pi R_{AB}^2 (2 - \frac{3}{4}) = \frac{5}{4} \pi R_{AB}^2 \gamma_{AB} \end{aligned}$$

若 B 相在晶内呈球状时，因 B 相的体积相同，球的半径 R 作如下计算：

$$\frac{4}{3} \pi R^3 = 2\pi R_{AB}^3 \left(\frac{2 - 3\cos 60^\circ + \cos^3 60^\circ}{3} \right) = 2\pi R_{AB}^3 \left(\frac{2 - 3 \times 0.5 + (0.5)^3}{3} \right) = 0.125 \times 2\pi R_{AB}^3$$

$$\text{即 } R = (1.5 \times 0.125)^{1/3} R_{AB} = 0.572 R_{AB}$$

增加的总界面能 $\Delta E'$ 为

$$\Delta E' = 4\pi R^2 \gamma_{AB} = 4\pi \times 0.572 R_{AB} \gamma_{AB} = 7.188 R_{AB} \gamma_{AB}$$

$\Delta E' > \Delta E$ ，所以在晶界稳定。

当 $2\theta = 0^\circ$ 时， $\gamma_{AA} = 2\gamma_{AB}\cos 0^\circ = 2\gamma_{AB}$ 。B 相在 A 晶粒的晶界铺开，设铺开的面积为 S ，增加的总界面能 ΔE 为

$$\Delta E = 2S\gamma_{AB} - S\gamma_{AA} = 2S\gamma_{AB} - 2S\gamma_{AB} = 0$$

若 B 相在晶内呈球状时，增加的总界面能 $\Delta E'$ 为

$$\Delta E' = 4\pi R^2 \gamma_{AB} > 0$$

$\Delta E'$ 永远大于 0，所以还是在晶界稳定。