

第二章第四节

晶界的平衡偏析

《材料科学基础》 第七章第四节

晶界偏析：在平衡条件下，溶质原子（离子）在晶界处浓度偏离平均浓度。

晶内溶质原子自发地向晶界区域偏聚，会使系统能量降低，是一种平衡偏析。

偏析的自发趋势：晶界结构缺陷比晶内多，溶质原子（离子）处于晶内的能量比处在晶界的能量高，通过偏析使系统能量降低。

1、偏析的热力学分析

偏析驱动力是内能差： 设一个原子位于晶内和晶界的内能分别为 E_l 和 E_g ，则偏析的驱动力为：

$$\Delta E_a = E_l - E_g$$

偏析阻力是组态熵 (结构熵)： 溶质原子趋向于混乱分布，晶内位置数 (N) 大于晶界位置数 (n)，构成了偏析的阻力。设晶内及晶界的溶质原子数分别为 P 和 Q ，则 P 个溶质原子占据 N 个位置和 Q 个溶质原子占据 n 个位置的组态熵为：

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!n!}{P!(N-P)!Q!(n-Q)!}$$

应用 $\ln x! \approx x \ln x - x$

该分布状态下的吉布斯自由能为

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S$$

平衡条件为: $\frac{\partial G}{\partial Q} = 0 \quad \frac{\partial G}{\partial P} = 0$

平衡关系式:

$$E_g - E_1 = kT \ln \left[\left(\frac{n - Q}{Q} \right) \left(\frac{P}{N - P} \right) \right]$$

$$\frac{Q}{n - Q} = \frac{P}{N - P} \exp \left(\frac{E_1 - E_g}{kT} \right)$$

用 C 及 C_0 表示晶界和晶内的溶质浓度, 则:

$$C_0 = \frac{P}{N} \quad C = \frac{Q}{n}$$

令 ΔE 表示1mol原子溶质位于晶内及晶界的内能差:

$$\Delta E = N_A \Delta E_a = N_A (E_1 - E_g)$$

$$\frac{E_1 - E_g}{kT} = \frac{\Delta E}{RT}$$

因有:
$$C = \frac{C_0 \exp(\Delta E / RT)}{1 - C_0 + C_0 \exp(\Delta E / RT)}$$

对稀固溶体, $C_0 \ll 1$, 上式近似写成:

$$C = \frac{C_0 \exp(\Delta E / RT)}{1 + C_0 \exp(\Delta E / RT)}$$

再做近似:
$$C = C_0 \exp(\Delta E / RT)$$

2、晶界偏析的影响因素

溶质浓度 C_0 ：随溶质的平衡浓度增加而增加。

温度：因 ΔE 为正，故随温度升高 C 下降。温度高 TS 项影响大，使偏析的趋势下降；但温度过低，平衡 C 虽高，但受扩散限制而达不到较高的 C 值。

内能差 ΔE ：内能差 ΔE 越大，偏析浓度 C 越高。内能差与溶质和溶剂原子尺寸差相关，也与电子因素有关。

界面能变化：能降低界面能的元素，易形成晶界偏析。

晶界偏析的作用