

第七章 表面与界面

一、学习的意义、基本线路及要求

界面是二维晶体缺陷，界面上的原子排列与晶体内部不完全相同，因此表现出不同的行为，也有不同的性质。材料的强度同样与界面的多少相关，经验规律为 Hall-Petch 关系。当晶粒直径为纳米尺度时，界面占相当大的比例，Hall-Petch 关系不再成立，材料会有许多特殊的物理性能。

基本线路：1) 研究的意义；界面与内部有何差异？它可造成怎样的影响？2) 表面结构：能量/平衡形貌/吸附；3) 晶界：小角倾转/扭转晶界；大角：一般；特殊：重合位置；O-点阵/DSC点阵/结构单元/多面体结构；能量；偏析；运动；影响因素；定量描述；4) 相界：分类/结构；错配位错；5) 界面形貌：表面/单相/两相；与性能的关系及控制。

要求：按基本线路叙述各部分的内容。

二、主要内容

材料中占有二维空间的缺陷称面缺陷，面缺陷包括表面、界面（晶界、畴界）、相界面等，它们的结构不同于晶体内部，具有很多特殊的性质，在一系列物理化学过程中起重要作用，而且对整体性能也具有很重要的影响。晶体表面在垂直表面方向上晶体内部周期性遭到破坏，表面原子在真空一侧出现“悬挂键”，使得表面具有额外的能量-表面能，并产生弛豫和重构。不同晶面的表面结构和能量不同，晶体的平衡外形由总表面能最低原则来确定，简单的方法是通过 γ 曲面根据 Wulff 定律作出。表面会发生对异类原子的吸附和偏析。

晶粒界是两个取向不同的晶粒邻接的界面，决定晶界的结构有五个自由度，即两个晶粒的取向差和晶界的位置。根据两晶粒的取向差 θ ，晶界可分为小角度（ $\theta < 10^\circ \sim 15^\circ$ ）晶界和大角度（ $\theta > 15^\circ$ ）晶界。小角度晶界由位错构成，因为晶界上位错的间距与取向差角 θ 成反比，当取向差 θ 大到一定程度后（例如 $\theta > 15^\circ$ ），位错间距如此小，已经丧失真实位错的意义。晶界的法线 n 与获取取向差的旋转轴 u 平行时，称倾转晶界，而 n 与 u 垂直时，晶界称扭转晶界。不论大角度晶界或小角度晶界，晶界两侧原子的匹配越好，晶界的能量越低，晶界越有可能稳定存在。描述晶界两侧匹配良好的几何模型是重合位置点阵（CSL）以及推广的 O-点阵模型。假想两个点阵相互穿插，在某些特定的取向角下，两个点阵会出现重合的阵点，这个点阵就是 CSL，并且是原来点阵的超点阵。界面从这个点阵的密排或较密排的面通过，晶界两侧原子在 CSL 的阵点上完全匹配，就是一种低能的结构。两个穿插点阵能产生的 CSL 是有限的，进一步寻找两个穿插点阵匹配较好的但不一定是重合的位置，从这些位置通过的晶界结构也具有比较的低能，如果找到某种这些位置，它也会是周期性的，也是一个原来点阵的超点阵。以这个点阵的任何阵点作为原点，都可以完成晶界两侧的两个点阵之间的变换，所以称之为 O-点阵。无论 CSL 或者 O-点阵，只对晶界才有意义的，对晶粒内部没有意义。晶界在 O-点阵（包括 CSL）阵点附近是匹配好的区域，在 O-点阵中间是匹配不好的区域，这些匹配不好所产生的“畸变”一般由晶界“位错”吸纳，这些位错不一定是实际的位错，而是物理意义上的位错。晶界亦会有如位错、点缺陷等实际缺陷，晶界位错（次位错）的柏氏矢量不是随意的，当两个实际点阵相对移动这样的位错的柏氏矢量时，界面上原子排列的花样不改变，只是花样的原点移动了。这样的矢量是 DSC 点阵的矢量，DSC 点阵是能将两个穿插点阵中所有实际阵点连接起来的最大的公共点阵（还包括了虚阵点）。晶界位错的存在一方面可以调整两晶粒的取向差，另一方面晶界出现台阶时会有晶界位错。低能的晶界结构希望是通过 O-点阵密排面加上晶界次位错的结构。这样的概念也涵括了小角度晶界，小角度晶界可看作是 $\Sigma=1$ 、包含着实际晶体位错作为次位错是的晶界。晶界的能量是晶界两侧的取向差 θ 的函数，在小角度范围，晶界能随 θ 上升，到大角度范围，除了在 θ 的特殊取向可能出现凹点（视晶界偏析情况而定）外，一般晶界能大体是不随 θ 而变。小角度晶界中，即使取向差相同，获得取向差的旋转轴不同也使其晶界能有所不同。

晶界结构总是比晶内结构“松散”，从而使溶质原子产生向晶界聚集的倾向，引起晶界平衡偏析。溶质在晶界的平衡富集率取决于溶质原子在晶体中的畸变大小以及温度。晶界两侧的压力（化学势）差会引起晶界迁移，小角度界面迁移主要是界面位错的滑移和攀移，因此迁移率与取向差 θ 有比较强的关系。迁移率也和取得取向差的旋转轴有关，因为不同的轴使晶界位错的柏氏矢量与晶界面的取向不同，使位错攀移的距离不同。对于大角度晶界，因为大角度晶界迁移机制是原子的热激活跳动，所以迁移率与温度之间服从 Arrhenius 关系。微量杂质使普通大角度晶界迁移率大幅度下降，但对普通大角度晶界的影响比特殊大角度晶界的影响大得多，但是在极高纯度下或者在低纯度下则二者的迁移率差别不大。因为大角度杂质偏聚程度与晶界取向差有关系，从而晶界迁移率与晶界的关系也存在相似的关系，但它并不是晶界迁移率的内禀结构关系。杂质在晶界的偏聚，对晶界迁移有拖曳作用，拖曳力的大小随杂质浓度和迁移驱动力而变，驱动力很大时，晶界可以摆脱杂质的拖曳。同时，拖曳作用因温度升高而降低。

相界面的结构比较复杂，一般不可能存在精确的 CSL，但有可能构建一个 O-点阵。相界分共格、半共格和非共格相界面，具有严格共格关系的相界极为少见，而半共格相界面却是极为常见的一类相界。共格和半共格相界面两侧的相必然有某种取向关系。半共格相界面的错配通过弛豫使它局限在错配位错处，可以用 O-点阵来描述匹配好区和错配位错位置和间距。

在多晶体中晶粒的形状大都是多面体，满足晶粒间界面的平衡关系并且能充满空间的晶粒形状是开尔文十四面体。2 维截面上，三叉点相连的 3 条晶界间以 120° 为力学平衡态，晶粒的平衡形貌是直六边形；对于 6 边形的晶粒应长大，少于 6 边形的晶粒应消失。对于多相系统，在晶粒棱上连接的不是一种相，两个相的浸润二面角对两相材料的显微组织有很大影响，这些概念对粉末冶金以及陶瓷材料的液相烧结非常重要。

三、常见问题及学习难点

- 1、为何按 WULFF 法则定出的就是晶体外表的平衡形貌？
- 2、按表面截断原子键的数目估算界面能与按公式 $\gamma_s = \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_A} \varphi_{(q_j)}$ 计算有何差异？
- 3、如何将相符点阵（重合位置点阵）概念应用于晶界结构的描述？
- 4、晶界平衡偏析与凝固一章介绍的晶界偏析有何区别？如何消除？
- 5、相符点阵晶界所具有的高迁移率在怎样的杂质含量下起作用？

四、典型题解答

- 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 (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

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

(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

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

2、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 $50\mu\text{m}$ ？（基体与第二相的介面能是常数）

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

$$\begin{aligned}R^* &= \frac{4r}{3f}, \text{ 故} \\ d^* &= \frac{8r}{3f} = \frac{8 \times 0.5/2}{3 \times 2 \times 10^{-2}} \mu\text{m} = 33\mu\text{m}\end{aligned}$$

所以不可能超过 $50\mu\text{m}$ 。

五、小测验及答案

1、判断下列问题的对错，并简述原因（30分）

- 1)、对晶体来说，表面积最小才是最有效的降低表面能的途径。
- 2)、小角度晶界取向差很小且都是一个自由度的晶界。
- 3)、所有的 Σ 晶界都是高迁移率的晶界。
- 4)、二维截面下，直六边形晶粒是最稳定的热力学平衡形貌？

- 5)、溶质原子在晶内溶解度越高，它在晶界的平衡偏析越严重。温度越高，偏析过程越快。
6)、晶界运动速度越快，溶质钉扎力越大？

2、只考虑最近邻的键能，估计 bcc 结构以 {100} 和 {110} 作表面的表面能，设最近邻的键能为 w_0 ，点阵常数为 a 。(20 分)

3、1) 描述晶界能如何随两个晶粒的取向差变化的。(10 分)

2) 式子 $\gamma_s = A\theta (B - L \ln \theta)$ 表示晶界能与两晶粒取向差 θ 的关系，它适用于什么条件？(10 分)

3) 有两个相邻的亚晶界，其中一个晶界两侧的取向差为 1.2° 另一个为 0.8° ，这两个晶界会不会合并为一个晶界？为什么？上式 $A=0.15\text{Jm}^{-2}$, $B=1$ (15 分)

4、在完整型位移点阵模拟中引入的晶界位错有如下特点：(5 分)

- 1) 位错在晶界上扫过后，界面上原子排列花样不变；
 - 2) 调整晶界两侧取向差的作用；
 - 3) 构成晶界台阶，从而改变晶界迁移的模式；
 - 4) 以上的特点都有。
- 5、设在三个晶粒的三叉结点处的表面张力平衡，如图，证明：

$$\frac{r_1}{\sin \theta_1} = \frac{r_2}{\sin \theta_2} = \frac{r_3}{\sin \theta_3} \quad (10 \text{ 分})$$

