

## 第二章第七节

# 界面能与显微组织形貌

《材料科学基础》 第七章第七节

---

## 界面能与显微结构

- 多晶和多相材料的结构形貌受界面结构和界面能的影响。
- 结构的平衡形貌满足界面能最低的热力学条件，平衡时晶界或相界减少到最小。
- 但实际大量界面的存在是界面通过自身的调整而达到的一种热力学亚稳平衡态，其中界面能对决定材料的显微形貌起着重要的作用。

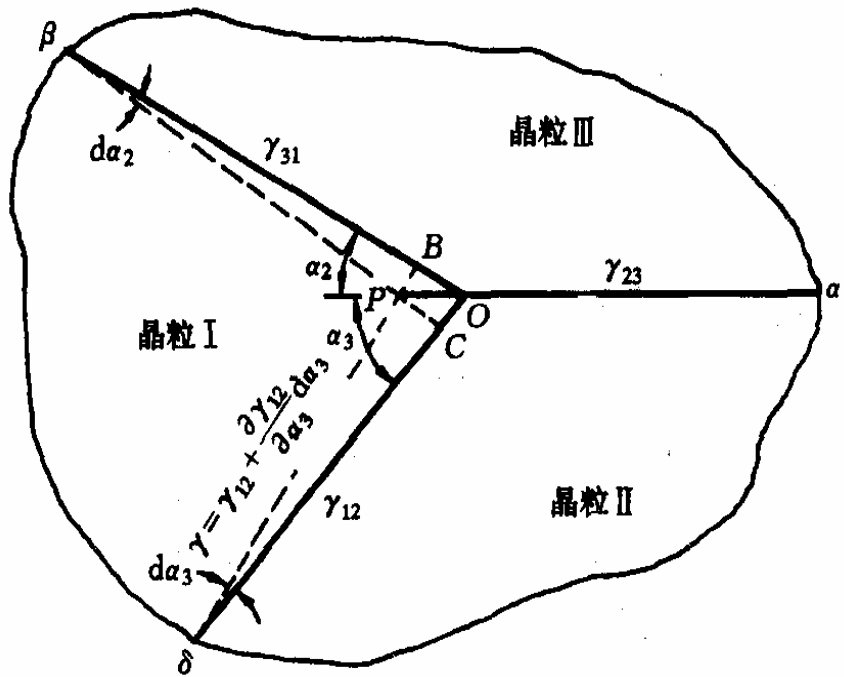
# 一、单相多晶体中的晶粒形状

## 晶界亚平衡条件分析模型

3晶粒交于公共结点O  
 (O点是垂直于纸面的晶棱)  
 3晶粒的界面张力分别为:

$$\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}$$

设O点垂直纸面的晶棱为一单位长, 则三晶间界面能为:  
 $\Sigma \gamma A_{(O)} = \gamma_{23} O \alpha + \gamma_{31} O \beta + \gamma_{12} O \gamma$



当棱从O点移动到P点, 晶粒 I 与 II 和 I 与 III 之间的界面发生转动,  $\gamma_{12}$  和  $\gamma_{31}$  发生如  $\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d \alpha_3$  变化, 于是结点P 的界面能为:

$$\Sigma \gamma A_{(P)} = \gamma_{23} P \alpha + \left( \gamma_{31} + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d \alpha_2 \right) P \beta + \left( \gamma_{12} + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d \alpha_3 \right) P \delta$$

将上两式相减，即：

$$\Delta(\gamma A) = \sum \gamma A_{(P)} - \sum \gamma A_{(O)}$$

用几何等量关系取代，令其为零，得下列方程：

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

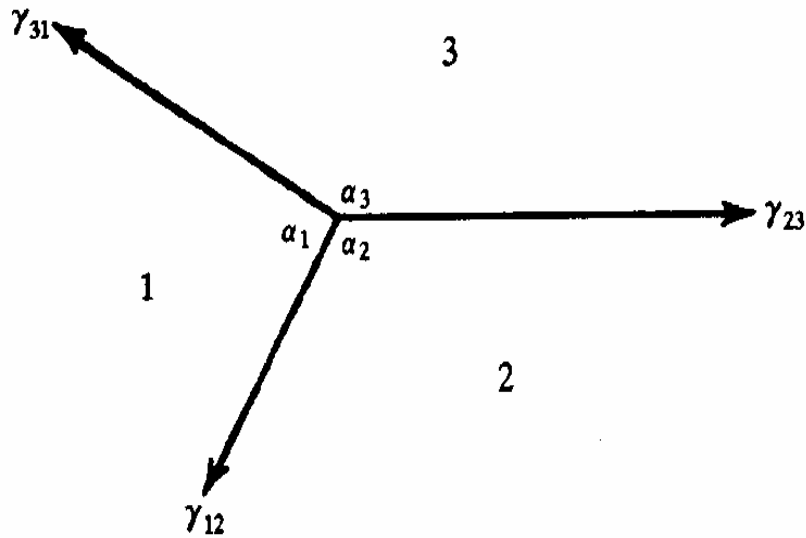
上式是晶界平衡的热力学条件。

当  $\gamma$  各向同性，扭矩项(偏微分项)为零，得：

$$\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos \alpha_2 - \gamma_{12} \cos \alpha_3 = 0$$

用下图分析三叉结点的平衡（忽略扭矩项），则有

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

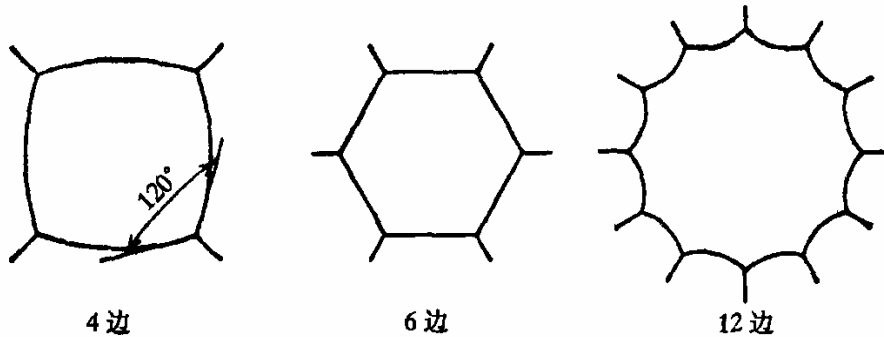


界面能相近，则单相多晶体平衡时晶界应交成三叉结点，其夹角接近 $120^\circ$ 。

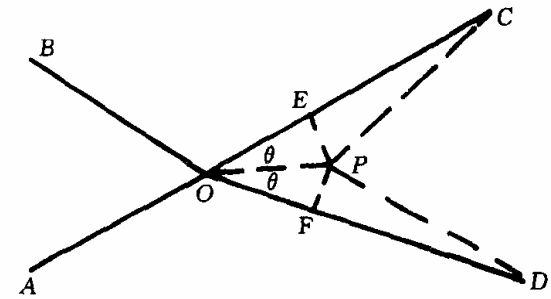
三叉结点的一种表示方法

## 满足晶界交角 $120^\circ$ 的条件，导致结构的变化：

- 大晶粒边数多，小晶粒边数少，曲率中心在小晶粒一侧。
- 四叉结点会自动分解为两个三叉结点，此分解使系统能量降低。

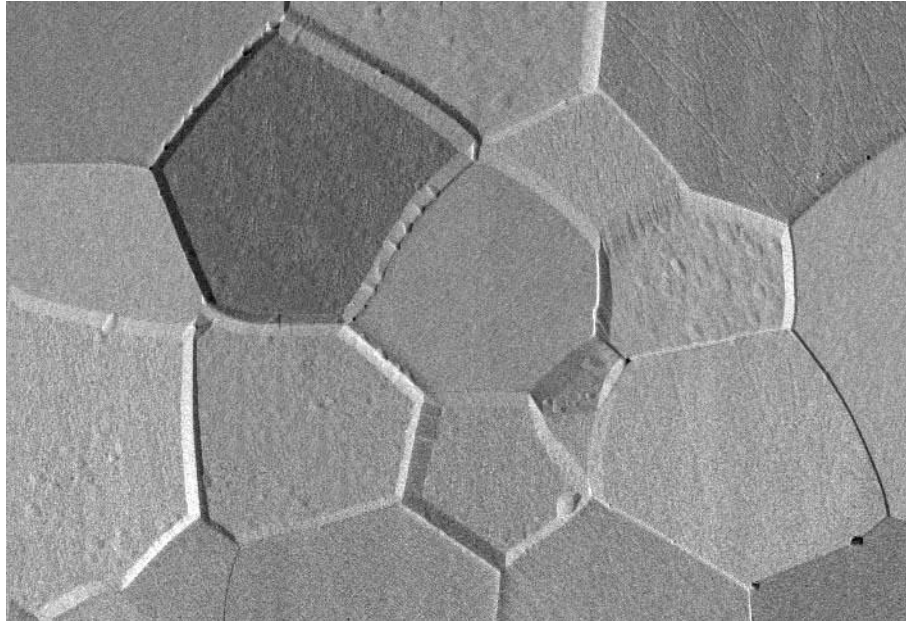


晶界曲率与晶界边数



四叉结点分解为三叉结点

# 实际材料中二维晶界形貌



单相二维材料：纯金属铂

## 单相多晶体中的拓扑关系

晶界面、三晶棱、四晶交汇点之间的几何关系，拓扑关系（欧拉方程）：

$$N_0 \text{（四晶交汇点数）} + N_2 \text{（晶界面数）} - N_1 \text{（三晶棱数）} - N_3 \text{（晶粒数）} = 1$$



## 二、复相组织中的第二相

第二相的分布位置：

### 1. 晶内

由表面能与弹性应变能共同决定：

第二相与基体的总界面能为  $\sum A_i \gamma_i$ ，引起的弹性应变能为  $\Delta G_S$ ，平衡条件为：

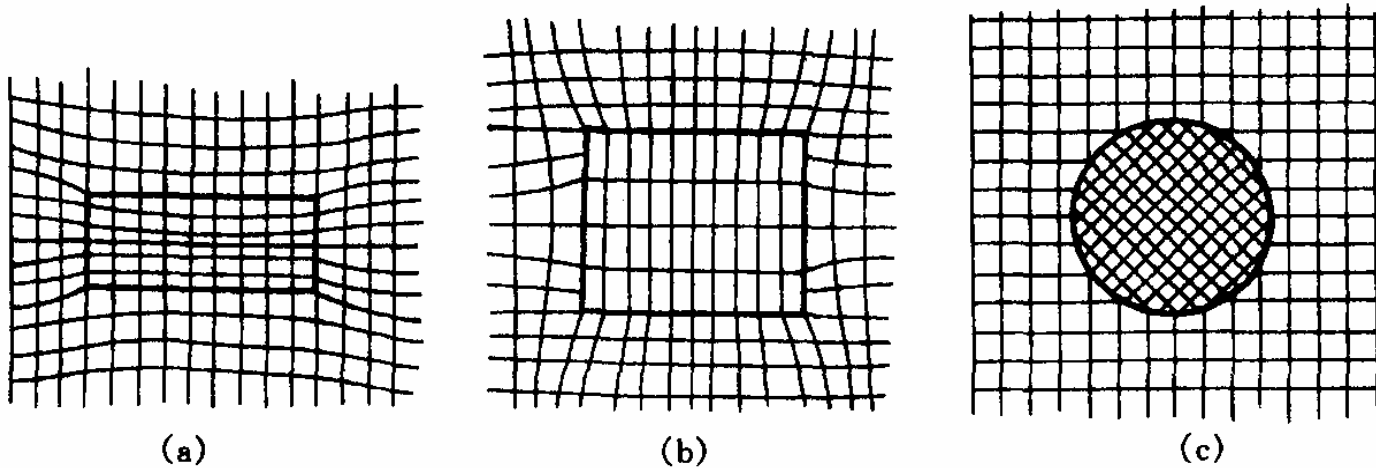
$$\sum A_i \gamma_i + \Delta G_S = \text{最小}$$

二者趋向于各自的最小值。实际析体形状取决于表面能和应变能两因素的强弱。

表面能占主导作用，等轴形状；弹性应变能占主导地位，薄片状或盘状

## 共格和半共格析出：

共格界面的匹配使应变能最小占优，易析出片、盘或针状。



(a) 共格 (b) 半共格 (c) 非共格

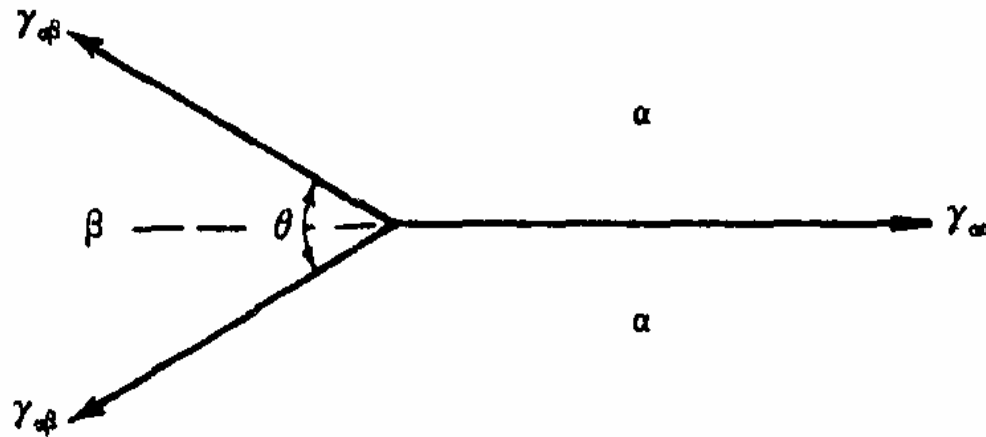
固溶体中各组元的原子半径之差不超过3%时，共格析出物的形状由表面能最小趋势决定，故接近于球状。当各组元的原子半径之差超过5%时，由弹性应变能决定，故薄片状析出物优先形成。

## 2. 晶界处

第二相( $\beta$ )存在于基体( $\alpha$ )的晶界时, 第二相在两基体晶粒间张开的角  $\theta$  称二面角。平衡条件下, 有如下关系:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \frac{\theta}{2}$$

$\gamma_{\alpha\alpha}$  为  $\alpha$  相间的界面张力;  $\gamma_{\alpha\beta}$  为  $\alpha$  相和  $\beta$  相之间的界面张力。

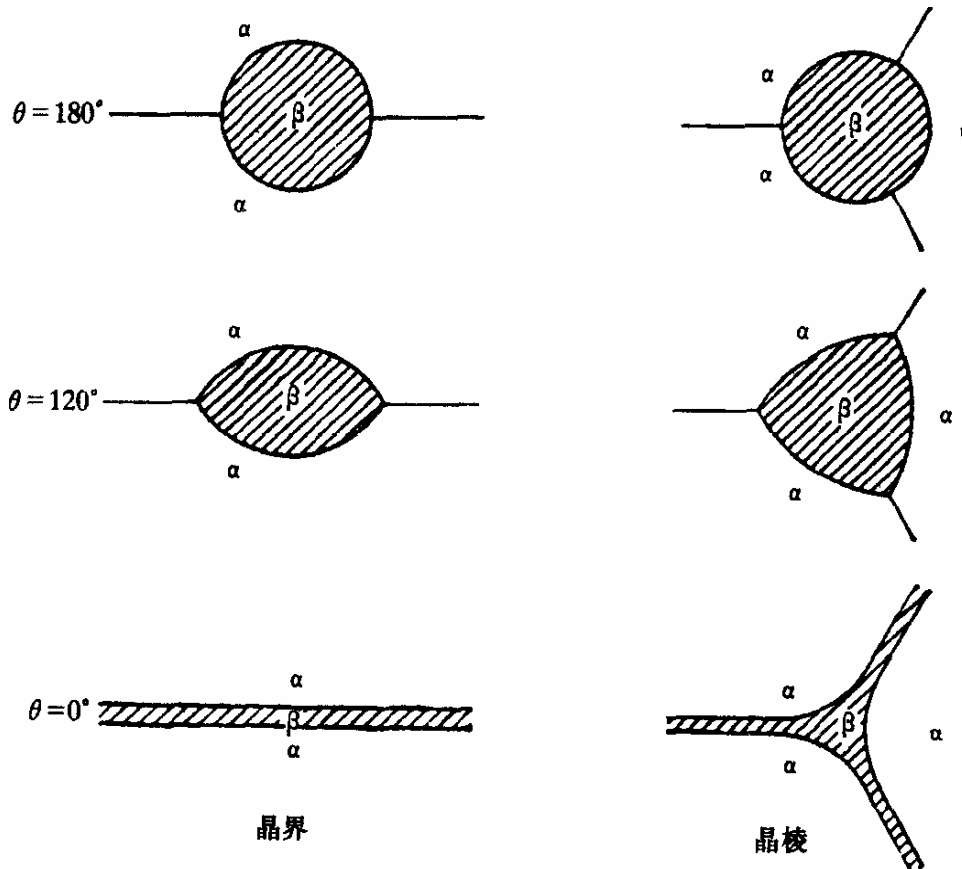


二面角的界面张力平衡

$\theta$  的大小与第二相形貌:

$\theta$  取决于界面张力的比值  $\gamma_{\alpha\alpha} / \gamma_{\alpha\beta}$ 。

- $\gamma_{\alpha\alpha} \ll \gamma_{\alpha\beta}$ ,  $\theta = 180^\circ$ ,  $\beta$  与  $\alpha$  完全不浸润,  $\beta$  近似球形;
- $\gamma_{\alpha\alpha} = \gamma_{\alpha\beta}$ ,  $\theta = 120^\circ$ ,  $\beta$  呈双球冠形;
- $\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ,  $\beta$  与  $\alpha$  浸润,  $\beta$  在  $\alpha$  晶界上铺展。



### 3. 晶棱与晶角上

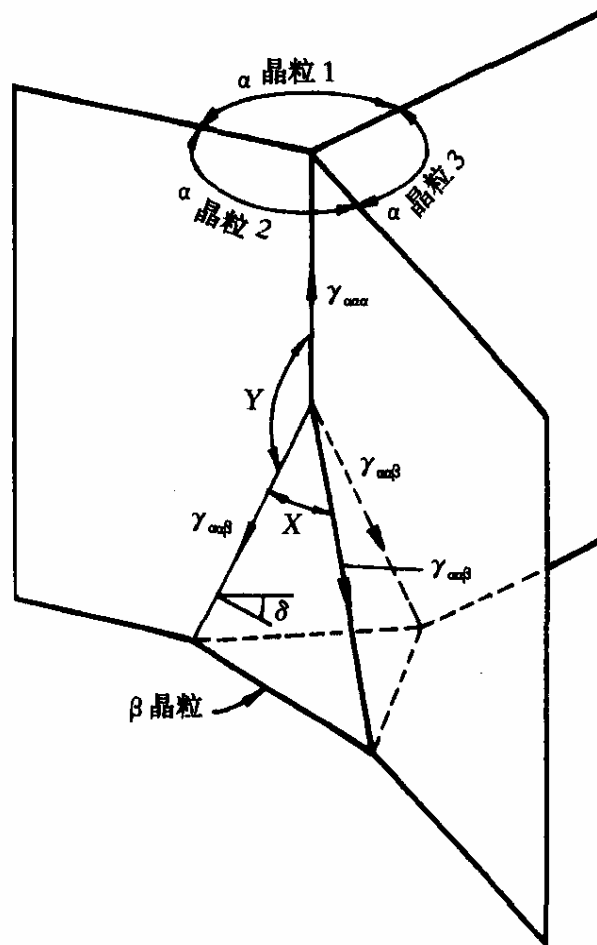
第二相位置如图所示（3个 $\alpha$ 晶粒和1个 $\beta$ 晶粒间的晶角）。

平衡时，3个界面张力 $\gamma_{\alpha\alpha\beta}$ 相等，得3个 $X$ 角也相等。

角 $X$ 、 $Y$ 和二面角 $\delta$ 有如下立体几何关系：

$$\cos \frac{X}{2} = \frac{1}{2 \sin \left( \frac{\delta}{2} \right)}$$

$$\cos(180^\circ - Y) = \frac{1}{\sqrt{3} \tan \left( \frac{\delta}{2} \right)}$$



晶棱晶角上的第二相

## 方程的图像及结构形貌:

$\delta=180^\circ$  ,  $X=120^\circ$  ,  $Y=90^\circ$  ,

$\delta=120^\circ$  ,  $X=Y=109.5^\circ$  ,

$\delta=60^\circ$  ,  $Y \rightarrow 180^\circ$  ,  $X \rightarrow 0^\circ$  ,

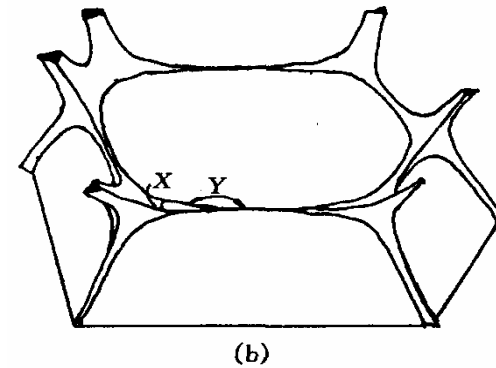
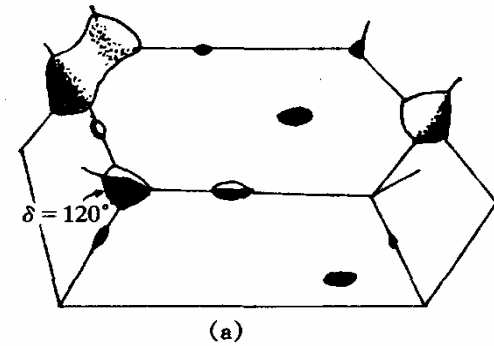
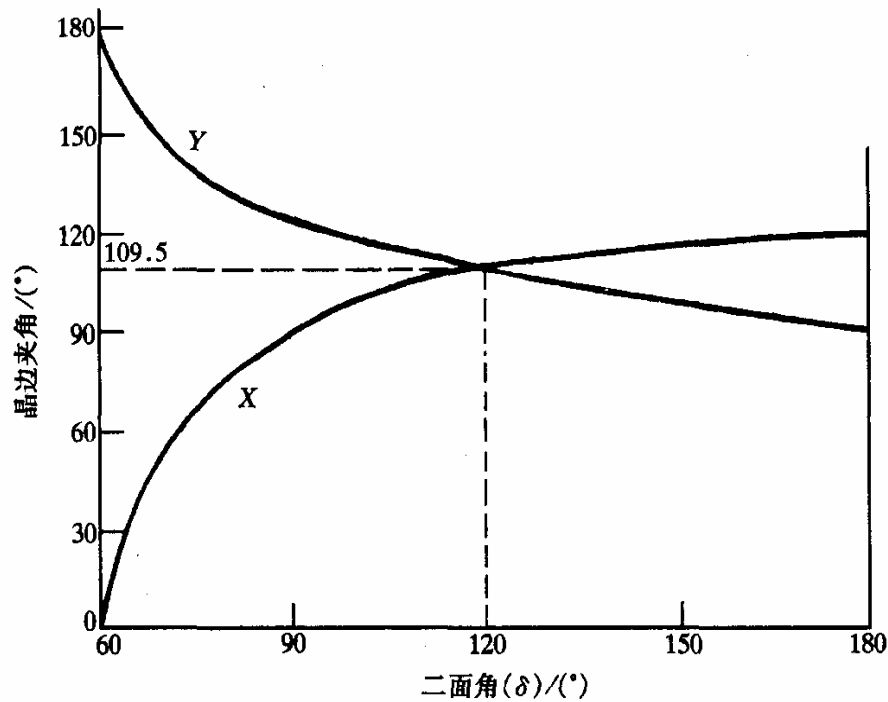
$\delta=0$  ,

$\beta$  相是球形;

$\beta$  相是曲面四面体 (a);

$\beta$  相沿晶棱渗透 (b)。

$\beta$  相沿晶界扩展。



应该指出, 第二相的位置从晶内 $\rightarrow$ 晶界 $\rightarrow$ 晶棱 $\rightarrow$ 晶角的顺序, 热力学位  $\gamma A$  是递降的。

## 多晶多相材料

多晶多相中的界面分析是上述晶界第二相分析的应用，二面角与晶界构形及相分布如图。



$$\varphi=0^\circ$$

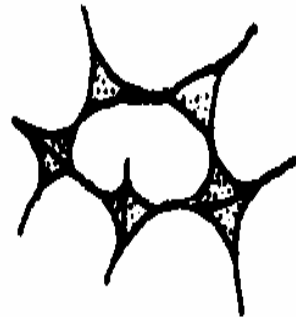
(抛光断面)

(A)



$$\varphi=15^\circ$$

(B)



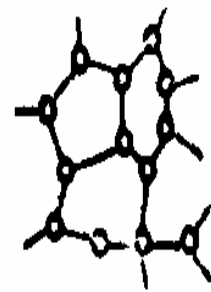
$$\varphi=90^\circ$$

(C)



$$\varphi=135^\circ$$

(D)



$$\varphi=135^\circ$$

(抛光断面)

(E)

不同二面角的第二相分布