

# 第七章

## 晶态固体的表面和界面 (Surfaces and Interfaces in Crystalline Solid)

# •引言

## 研究表面与界面的意义

- 界面构成晶态固体组织的重要组成部分；是二维晶体缺陷。
- 结构不同于晶体内部，因而有很多重要的不同于晶体内部的性质，影响晶体的一系列物理化学过程，且对晶体整体性能也具有重要影响。
- 例如晶体生长、外延生长、摩擦、润滑、磨蚀、表面钝化、催化、吸附、扩散以及各种表面的热粘附、光吸收和反射、热电子和光电子的吸收和反射等；晶体中的界面迁动、异类原子在晶界的偏聚、界面的扩散率、材料的力学和物理性能等也都和界面结构有直接的关系。
- 是现代材料学科中一个活跃的课题。

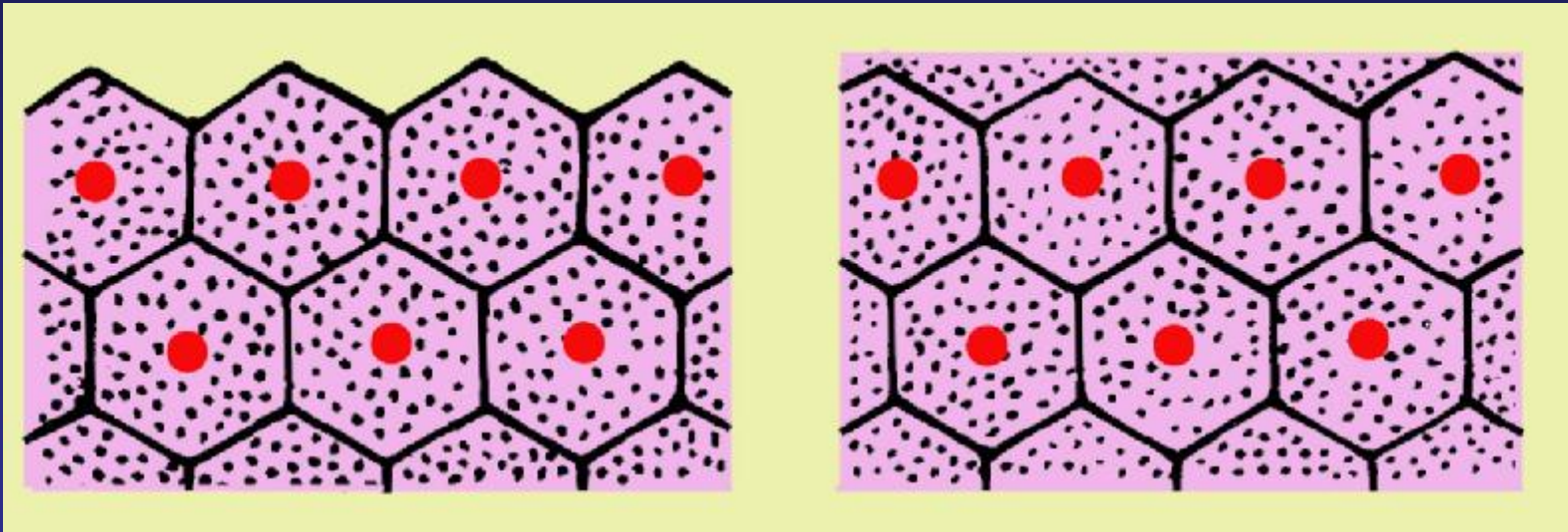
# 本章涉及的内容

- 界面的**结构**；与内部有何不同？结构模型；
- **偏析**；溶质在晶内与晶界的能量差异？如何定量表征？
- **迁移**；晶界运动的基本规律；迁移的驱动力？受溶质的影响；
- **平衡形貌**；热力学、力学的平衡态；单、双相平衡组织形貌的差异？

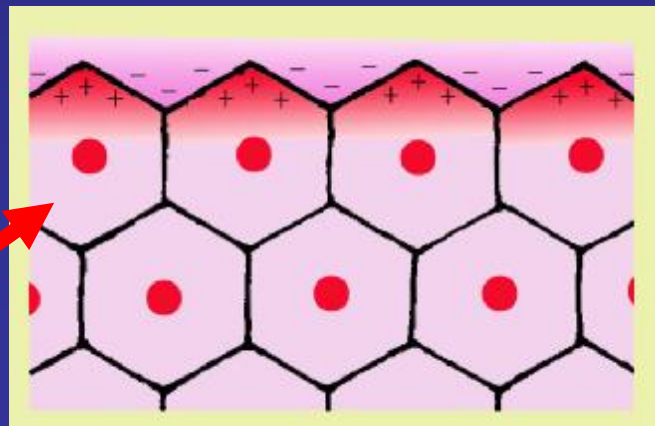
## 7.1 晶体表面

7.1.1 静态表面原子状态和表面结构静态：指原子不动（无热激活）

7.1.1.1 清洁表面区电子密度分布的变化/现象一

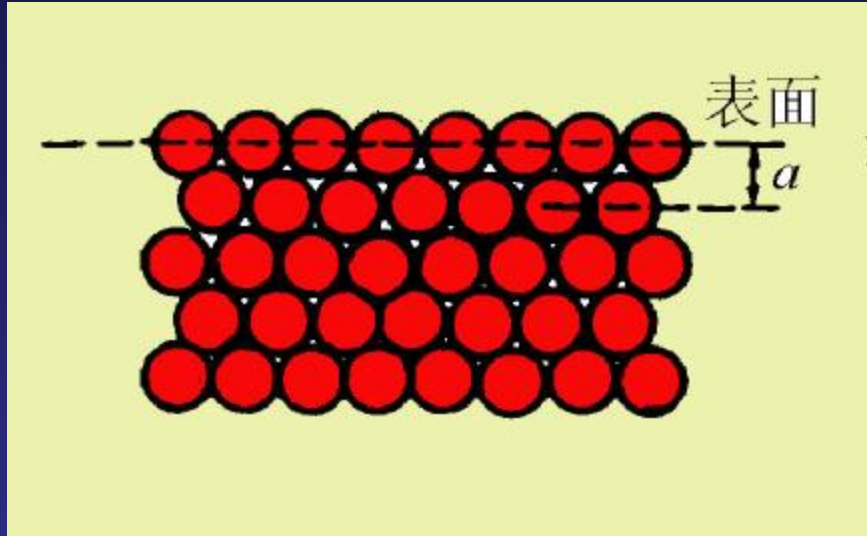


表面偶电  
层向真空  
伸入约  
0.1nm



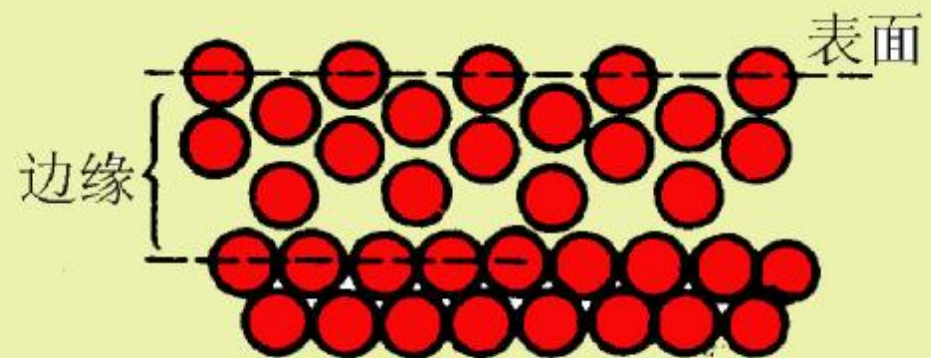
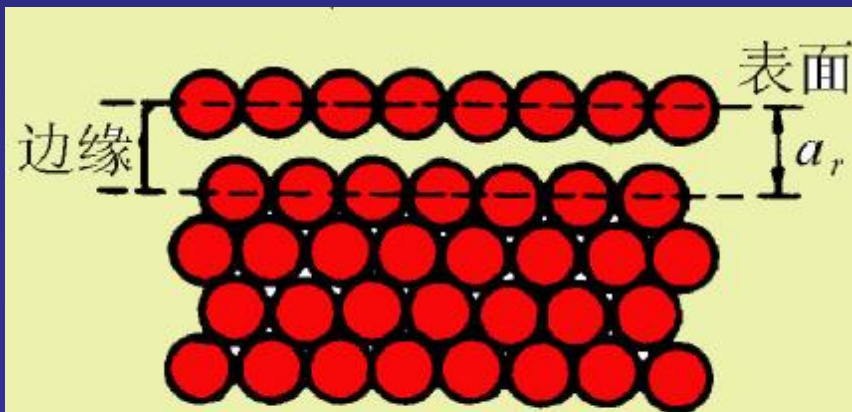
垂直表面方向上晶体内部**周期性**遭到**破坏**，因而在表面附近的**电子分布**发生**变化**，影响表面原子排列。在表面形成一层稀薄的电子云，形成一个**偶电层**。

## 7.1.1.2 表面弛豫和再构 (Relaxation and Restructure)

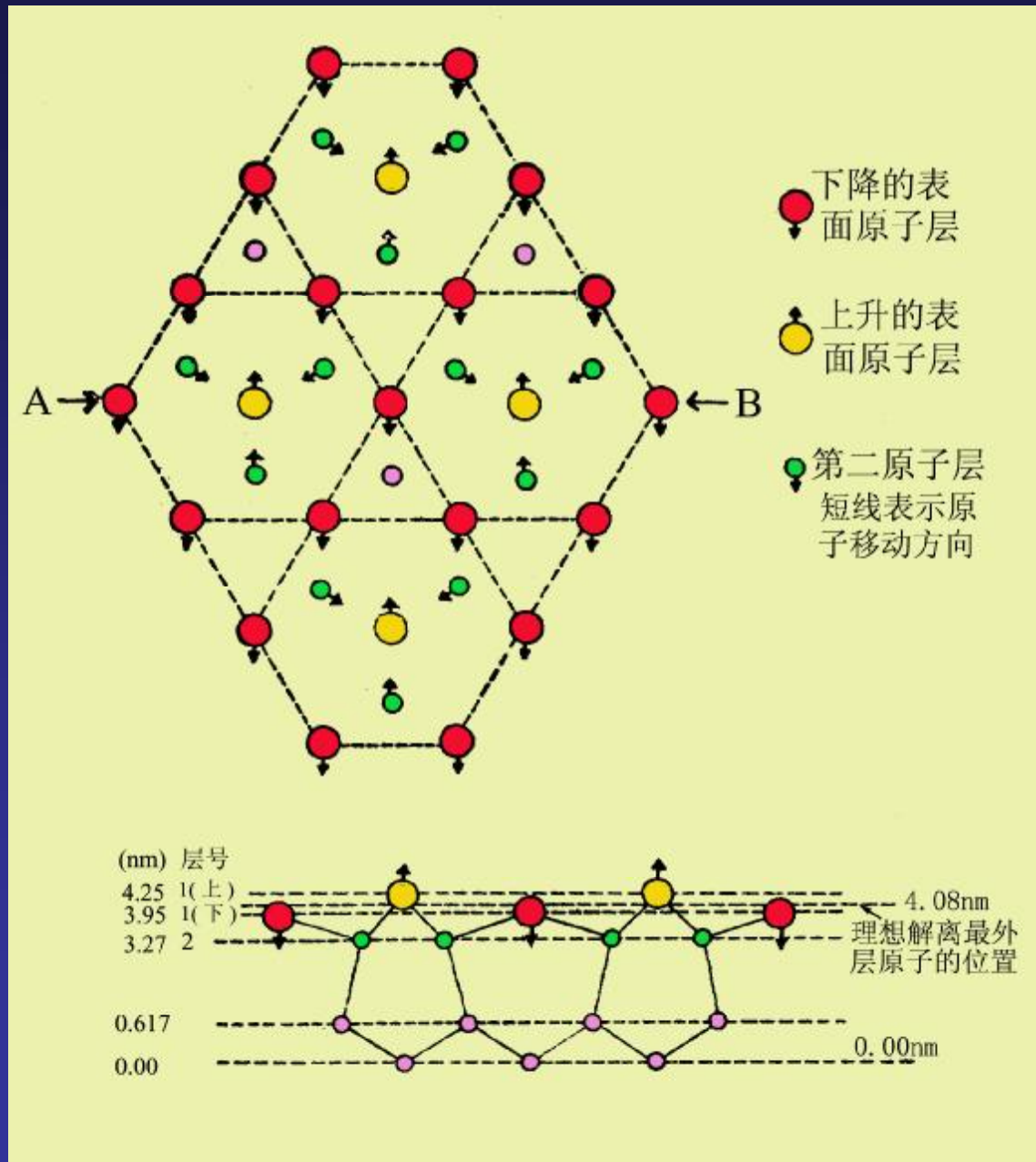


表面原子也会发生向表面法线方向的弛豫。可向外膨胀或向内收缩，这由于表面原子在真空一侧丧失了近邻原子而出现“悬挂键”，表面及附近原子达到新的平衡位置。

注：弛豫过程保留了平行表面的原子排列二维对称性。



# 金刚石结构的锗的{111}清洁表面弛豫状况



用低能电子衍射 (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) 研究清洁晶体表面的原子弛豫和再构, 这些研究主要是针对FCC金属表面。

铝和镍这2种金属的{001}、{110}和{111}表面的研究表明:

- ①Al、Ni、Cu和Au等的{001}表面基本没有表面法向弛豫, 它的排列和清洁的理想解离表面状况大体一样, 表面{001}面间距与晶内的面间距相差不超过2.5%~5%。
- ②面心立方结构金属的{110}表面有大于5%表面法向收缩。
- ③面心立方结构金属的{111}表面的实验数据不大一致, 如Ni的{111}表面层约有等于或少于2%的收缩, Al的{111}表面可能有反常的约2%的扩张弛豫。

**BCC结构**, 例如Na、V、Fe、W、Mo等晶体, 它们中大多数的{100}、{110}和{111}表面没有明显的表面法向弛豫, 而Mo的{100}表面却发生了很大的表面法向弛豫, 收缩约11%~12%。

除了因表面原子在表面法线方向弛豫而引起表面再构外，如果表面受其它原子的作用，甚至其它原子（这些原子可以来自外部，也可以来自内部）进入到表面中，也会引起表面的再构。再构后的这种表面称为覆盖表面。

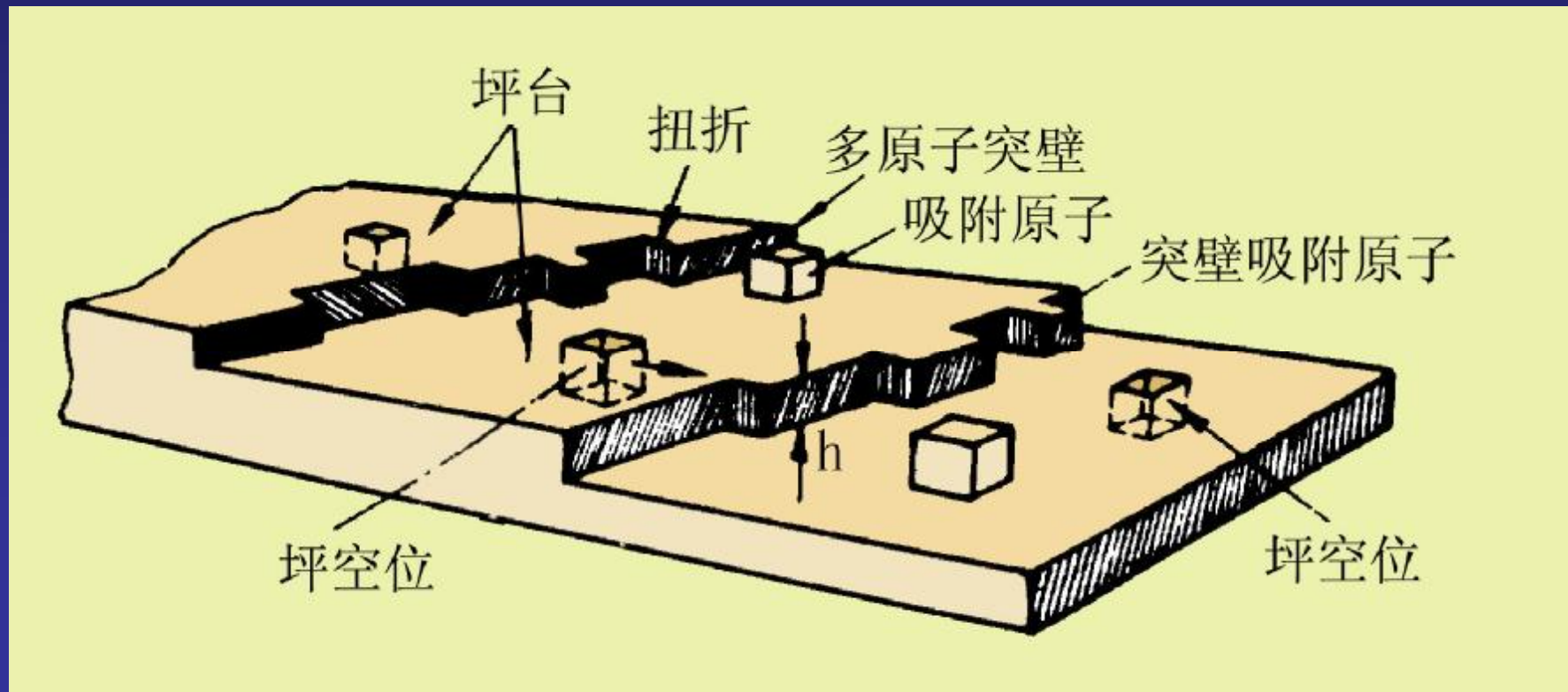
在大多数面心立方和体心立方结构的金属中{100}和{110}的覆盖表面的结构都比较简单，而少数金属（金和铂）{100}覆盖表面的结构比较复杂，半导体锗、硅等覆盖表面的结构更为复杂。化合物覆盖表面的结构比单质表面的复杂。



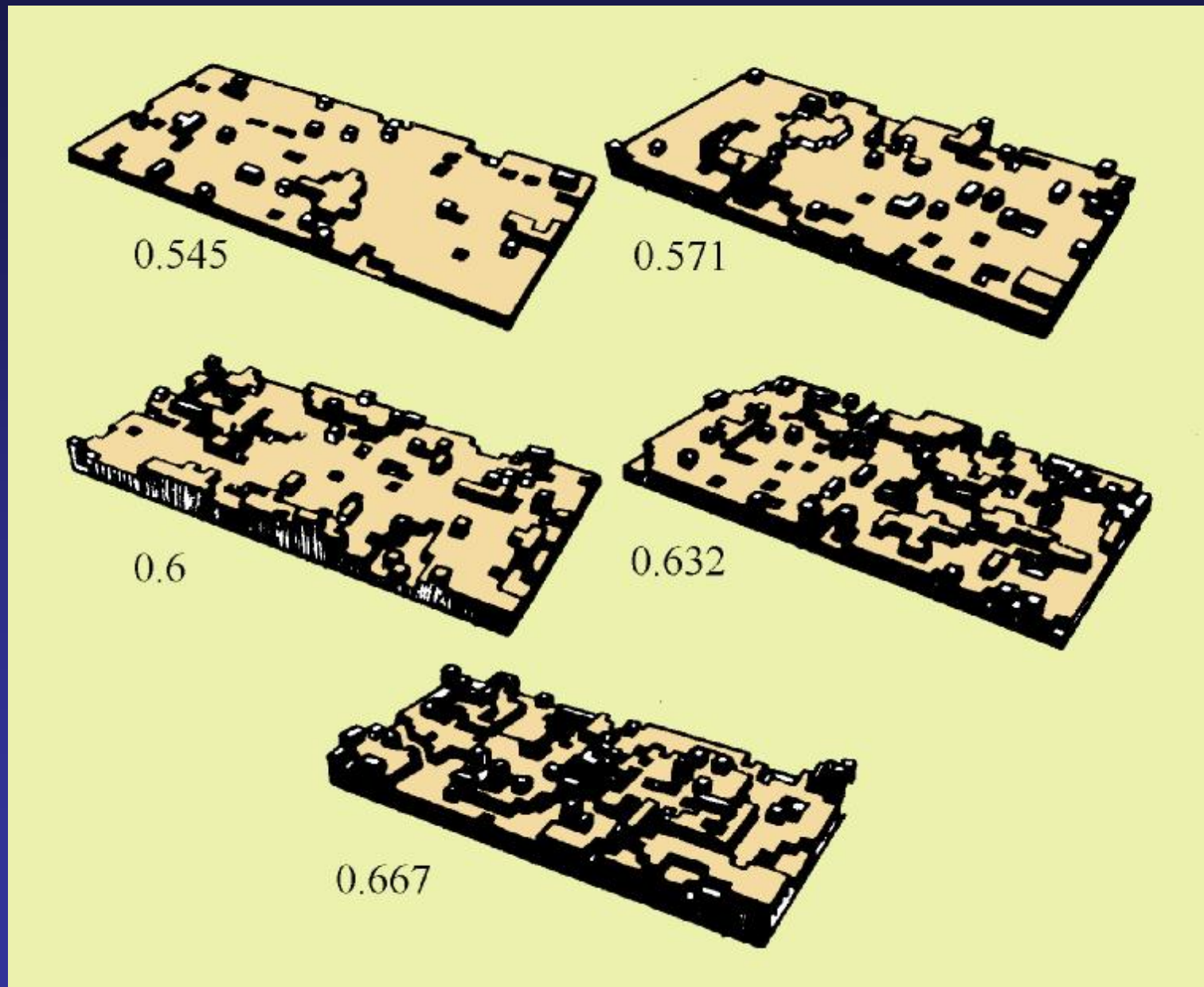
## 7.1.2 动态表面原子状态

热力学温度0K时的情况。从原子尺度上看，每一个原子层都是一个理想的平面，在这个平面中原子是二维有序的周期排列，这样的表面称**完整光滑突变表面**。不是热力学温度0K时，由于原子的热运动，原来的光滑表面可能出现一些缺陷。

### 单晶表面的TLK模型(Terrace, Ledge、Kink)



## 不同 $kT/E_v$ 值时表面结构示意图---温度的影响



## 7.1.3 表面热力学参数和表面能

### • 表面张力-表面能定义

随表面增加所增加的能量称表面形成能或表面内能（等于表面张力）。

$$g_s = \left( \frac{dG_s}{dA} \right)$$

**另一表述：**在保持系统的温度、体积、化学势不变的条件下，把处于与其蒸气平衡时的晶体可逆地解理所做的功，把这个功除以新生的两个表面面积就是这两个表面的表面能（表面张力） $g_s$ 。

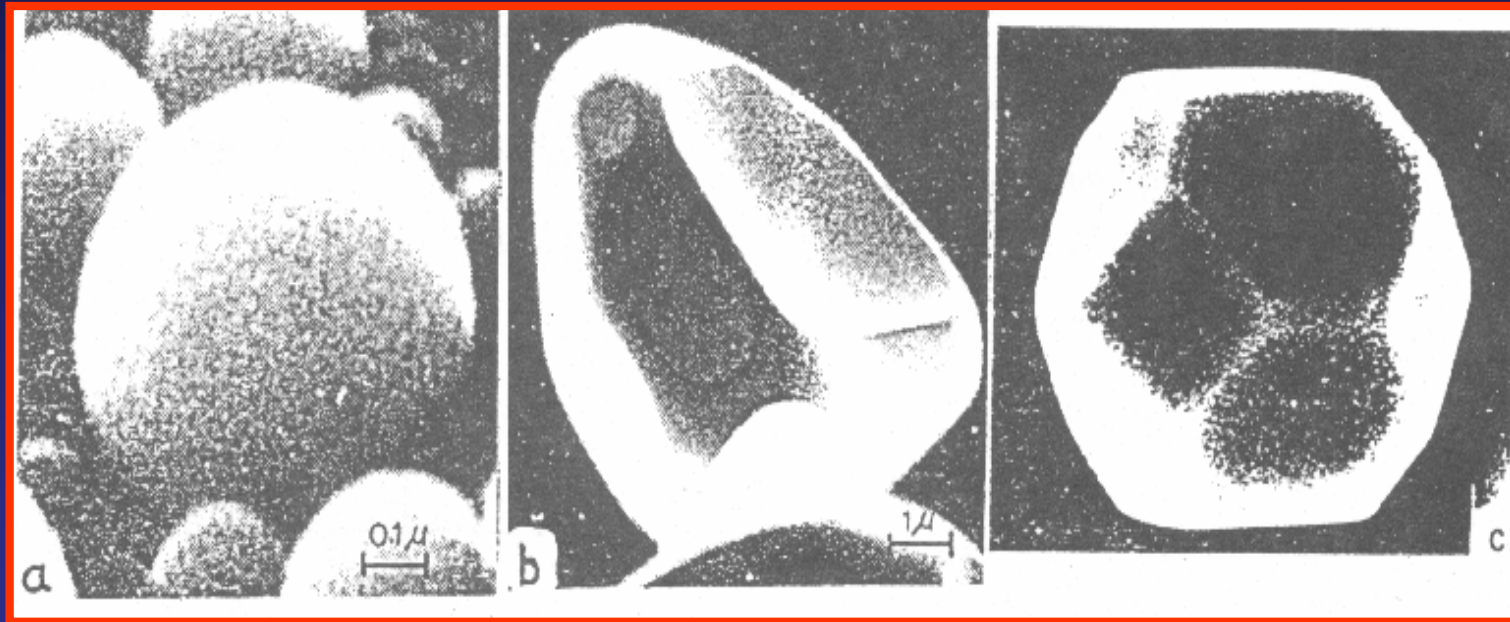
### • 表面相的热力学参数

表面自由能  $G_s = g_s A$

表面熵  $S_s = - \left( \frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_A = - A \left( \frac{\partial g_s}{\partial T} \right)_A$

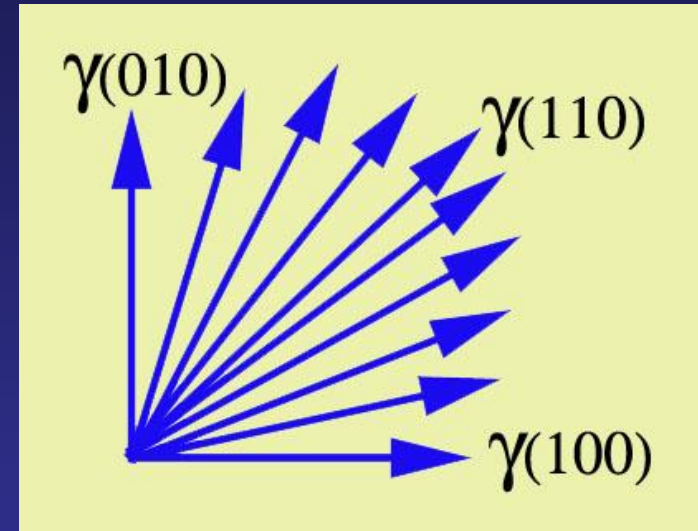
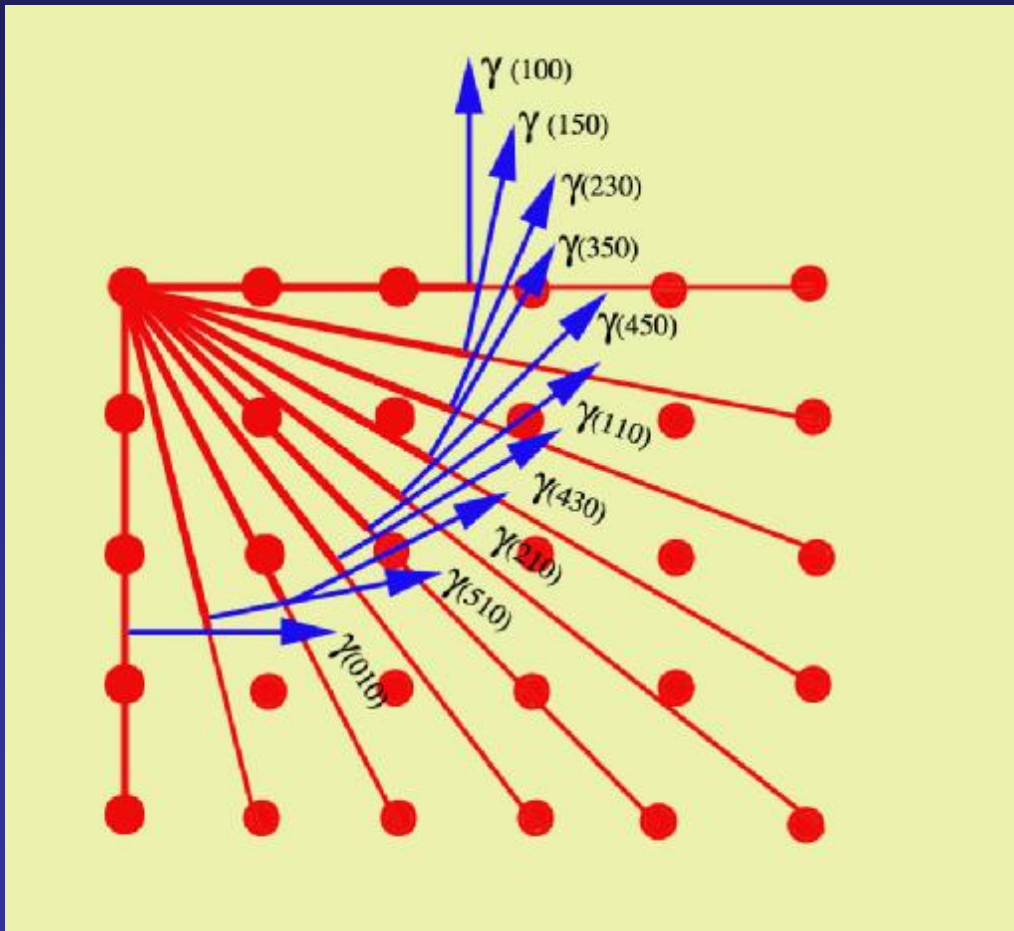
表面内能  $U_s = G_s + TS_s = g_s A - TA \left( \frac{\partial g_s}{\partial T} \right)_A$

## 7.1.4 晶体外形—Wulff定律



晶体的表面张力 $g_s$ 强烈依赖于表面的取向（即取决于表面晶面类型（ $hkl$ ））。

常采用一个矢量来表示表面张力 $g_s$ ，矢量的方向平行于表面法向，矢量的长度（模）与所描述表面的表面张力成正比。



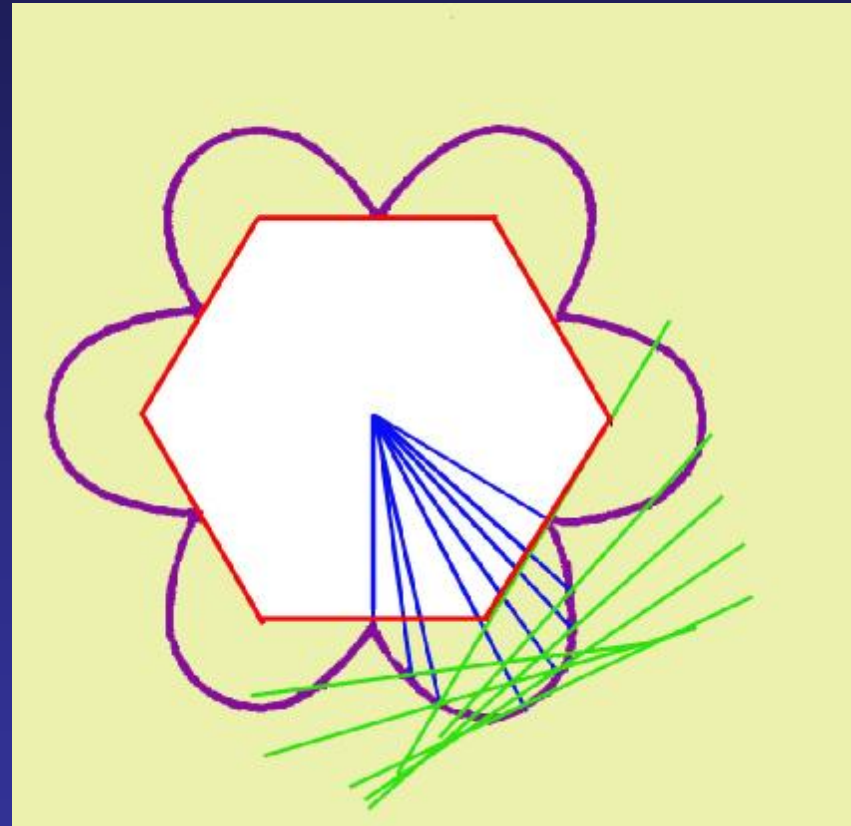
二维是曲线，  
三维则是曲面(称Wulff面)。  
该面不是球面，而具有该晶体点阵的对称性。

## Wulff定律的二维作图说明

因表面自由能是表面能和面积的函数  $G_s = g_s A$ ;  
Wulff根据  $g_s$  曲面用作图法得出了平衡条件下晶体外形。

**具体方法是：**

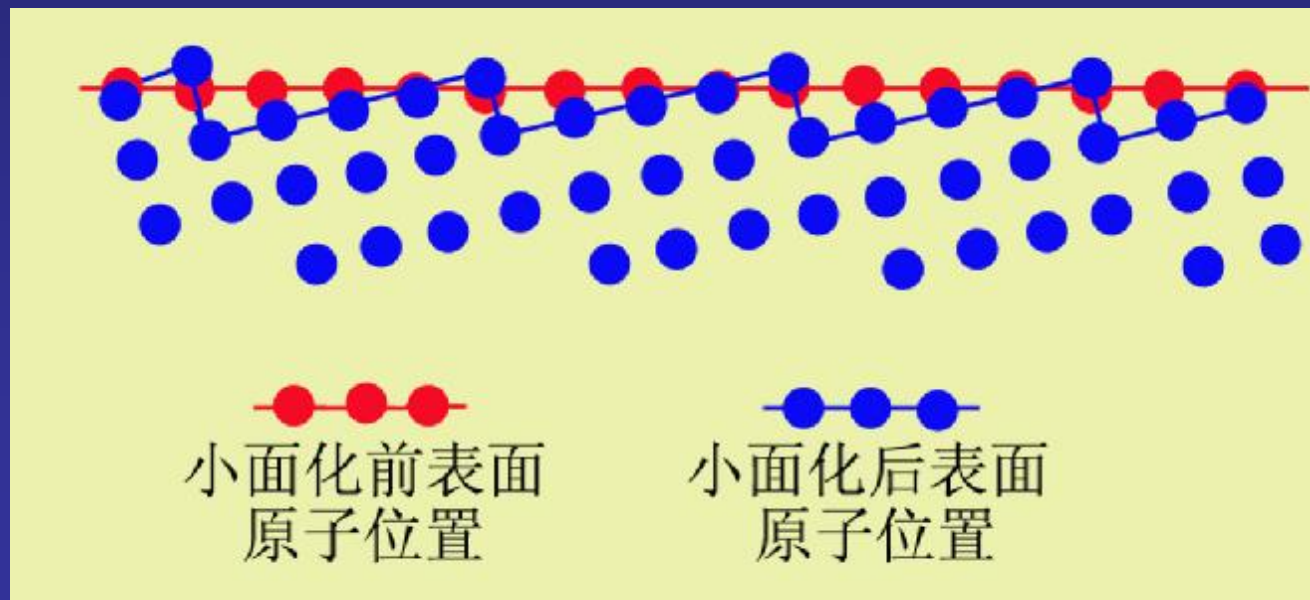
在  $g$  曲面上每一点作垂直于从原点到此点的矢径的平面，所有这些平面的内包迹围成的形状就是平衡条件下晶体的外形，这也称为Wulff定律。



脐点对应的表面张力最小，可以说，平衡条件下晶体的外形是由表面张力取最小值的面构成的。

## 小面化现象：

如果原来的表面不是表面能极小的表面，这些表面是不稳定的，它会发生小面化，由不稳定表面上的一些原子离开其平衡位置，转移到其它位置上，与另外一些原子组成一个新的属于平衡形状取向的小平面。经过小面化过程，原来一个原子尺度平滑的不稳定表面变成由很多小平面对应的有棱角的粗糙表面。该过程使系统总的表面能降低。



## 7.1.5 极低温度 (0K) 的表面张力计算

在0K下，表面是理想的完整突变光滑平面，原子完全有序排列，表面熵 $S_s$ 为0，表面张力 $g_s$ 等于表面势能 $E_s$ 。  
用考察原子间势能或键能的方法计算出表面张力 $g_s$ 。

一般表达式：

设2个原子间第 $j$ 种键的键矢量为 $q_j$ ，任一 $(hkl)$ 表面的外法线单位矢量为 $n$ 。只有那些与 $n$ 夹角小于 $\pi/2$ （即 $q_j \cdot n > 0$ ）的键矢量才会穿出 $(hkl)$ 表面，当晶体以这个面分开时，它才对表面能有贡献。即穿过 $(hkl)$ 表面的这个键矢量 $q_j$ 的面密度为

$$r_{(q_j)} = \frac{q_j \cdot n}{V_A} \rightarrow \text{原子体积}$$

该键矢量对应的键能为 $j_{(q_j)}$ ，则单位面积断开的键能是 $r_{(q_j)} j_{(q_j)}$ 。考虑到晶体有各种键，因而表面势能 $E_s$ 应对 $j$ 求和，

$$\text{即 } E_s = g_s = \frac{1}{2} \sum_j r_{(q_j)} j_{(q_j)} = \frac{1}{2} \sum_j \frac{q_j \cdot n}{V_A} j_{(q_j)}$$

式中的1/2因子是考虑1个断开键分摊在形成的2个表面上。

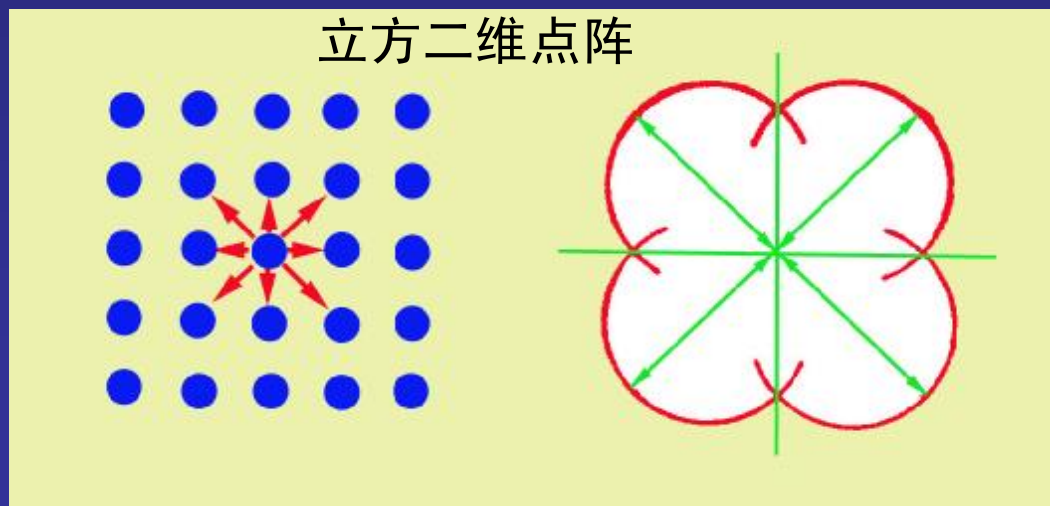


## 例：有4次旋转对称轴的二维点阵表面能的计算

因点阵的对称性，在极坐标中，只讨论 $q$ 从 $0 \sim \pi/2$ 变化范围。一个法线和 $[10]$ 方向夹角为 $q$ 的表面，法线单位矢量为 $[\cos q, \sin q]$ 。

若仅考虑最近邻键，只有 $q_{[10]}$  ( $= [10]a$ ) 和 ( $= [01]a$ ) 键穿过表面，这两种键的性质相同，键能相等，设为 $j_1$ ，根据前面表达通式，表面势能为

$$E_{S(q)} = g_{S(q)} = \frac{j_1}{2a^2} (q_{[10]} \cdot n + q_{[01]} \cdot n) = \frac{j_1}{2a} (\cos q + \sin q)$$



是1个过原点  
直径方向为 $[11]$ 、  
直径长为  $j_1/\sqrt{2}a$  的圆。

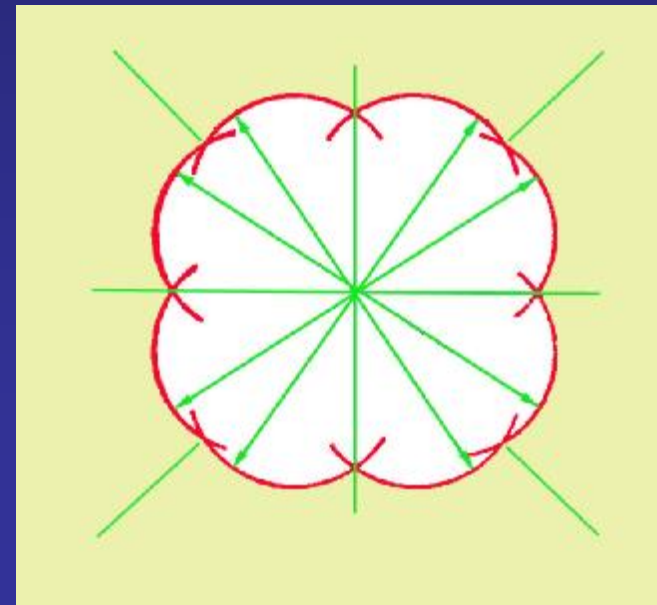
(a) 原子排列和所考虑的键矢量； (b) 考虑最近邻键的 $g_s$ 图

如果把次近邻的键矢量也考虑进去，表面法线和[10]方向夹角在 $\pi/4 \sim \pi/2$ 范围内，应考虑的关键矢量有[10]a、[11]a、[01]a和 $[\bar{1}1]a$ ，设 $\langle 11 \rangle$ 类型键的键能为 $j_2$ ，这样，表面势能为

$$E_{s(q)} = g_{s(q)} = \frac{a}{2a^2} \{ j_1 [[10] + [01]] \cdot n + j_2 [[11] + [\bar{1}1]] \cdot n \}$$

$$= \frac{1}{2a} [ j_1 (\cos q + \sin q) + 2j_2 \sin q ]$$

考虑次近邻键的 $g_s$ 图



## 7.1.6 表面吸附

因《物理化学》课已学过，这里只作简单小结。

- 表面吸附含义：s/l-g系统，分子/原子从g-s/l界面的堆积；
- 引起的变化：组分和结构；→表面物理、化学及力学性能的变化。
- 分类：物理吸附和化学吸附。范德瓦尔斯力；静电库仑力。
- 两类吸附的不同点：
  - ① 吸附热不同；
  - ② 吸附和脱附的速率不同；
  - ③ 吸附的选择性不同；
  - ④ 吸附层的厚度不同；

吸附量  $\Gamma_i = - \left( \frac{\mathcal{J}g_s}{\mathcal{J}m_i} \right)_{T, m_j (j \neq i)}$

对理想气体  $\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\mathcal{J}g}{\mathcal{J} \ln p_i} \right)_{T, p_j (j \neq i)}$

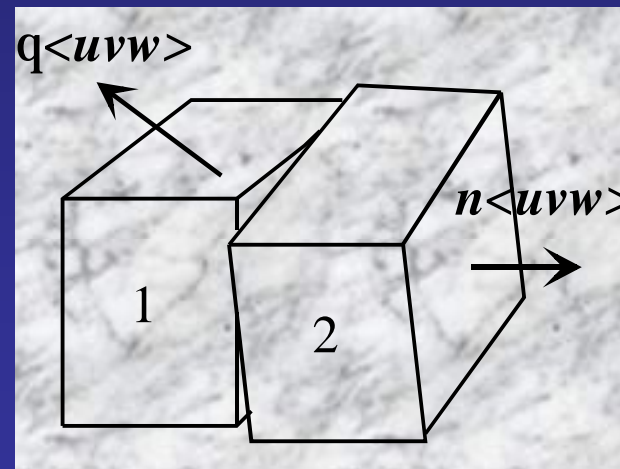
## 7.2 晶粒界 (Grain Boundary)

本节涉及内容:

- 晶界位置的确定: 五个自由度的概念;
- 晶界的分类: 小角 (倾转与扭转); 大角 (普通/特殊);
- 模型: 位错模型; 岛屿模型; CSL模型; 0点阵模型;

### 1) 描述晶界位置/结构的五个自由度;

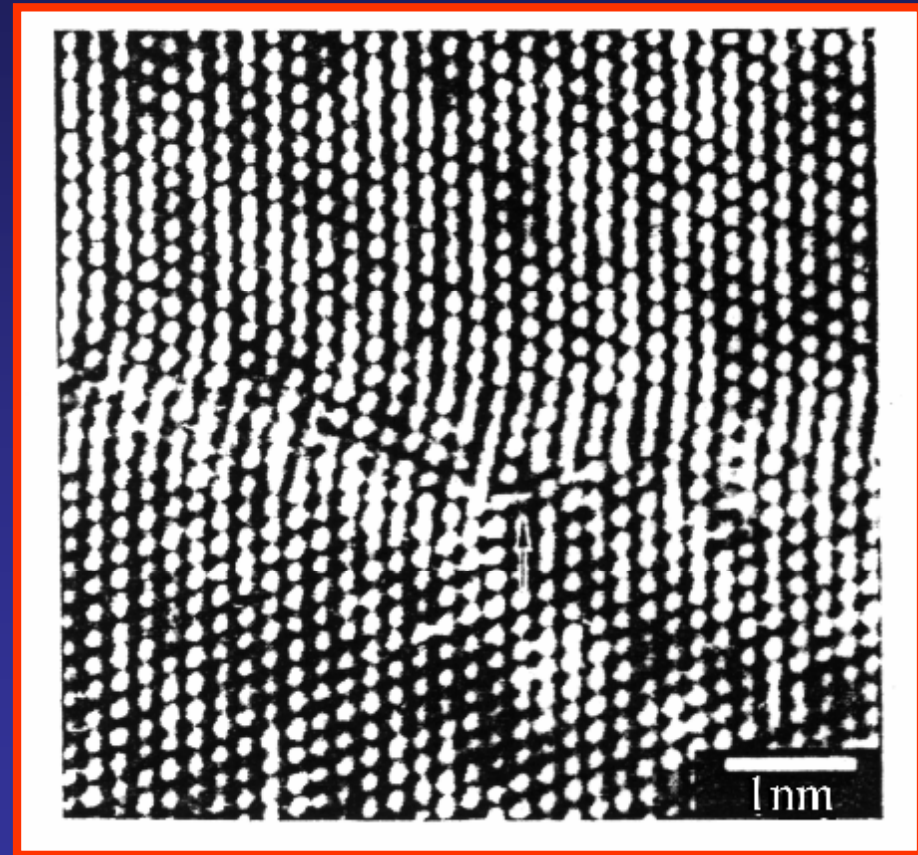
晶界结构首先取决于它邻接的2个晶粒的相对取向, 这可用两晶粒通过某一轴  $u$  旋转一个 (最小) 角度  $q$  来描述 (3个变量)。但即使是相对取向相同, 晶界在2个晶粒之间的空间取向也可不同, 还需一条法线来确定 (2个变量)。即5个宏观自由度。



按晶界的取向差把晶界分为小角度晶界（LAGB,  $<10^\circ$ ）和大角度晶界（HAGB,  $>15^\circ$ ）。取向差在 $10^\circ\sim 15^\circ$ 范围的晶界根据对它感兴趣的性质，可以看成是小角度晶界或大角度晶界。

- 非晶薄膜模型；
- 位错模型；
- 岛屿模型；
- CSL模型；
- 0点阵模型；

注意模型的应用范围；



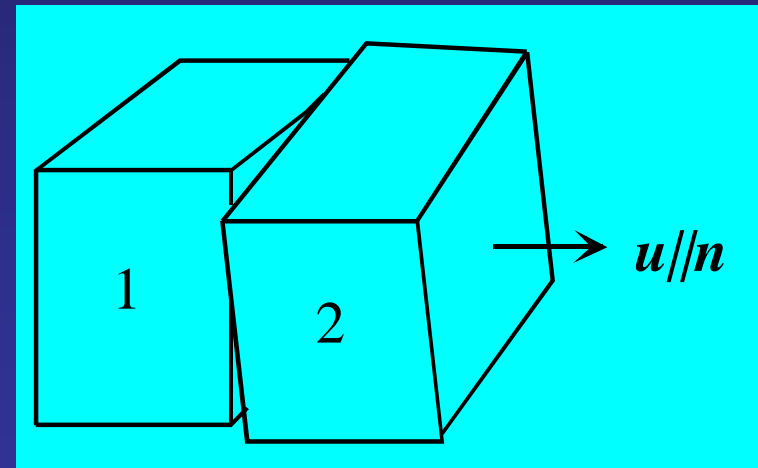
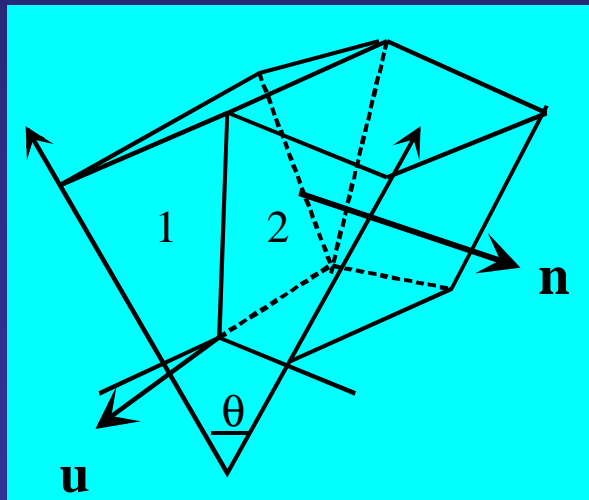
Nb晶界的HREM影像

## 7.2.1 小角度晶界的位错模型

分两种：倾转晶界；扭转晶界；

设： $u$ 是获得两晶粒间取向的旋转轴单位矢量；  
 $n$ 是晶界面法线单位矢量。

则：倾转晶界的条件是 $u \times n = 0$ ；而扭转晶界的条件是 $u \neq n$ ；

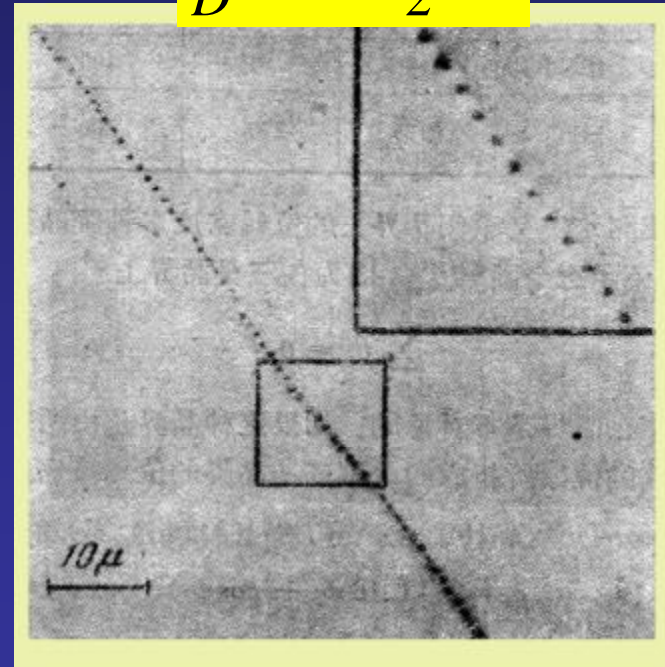
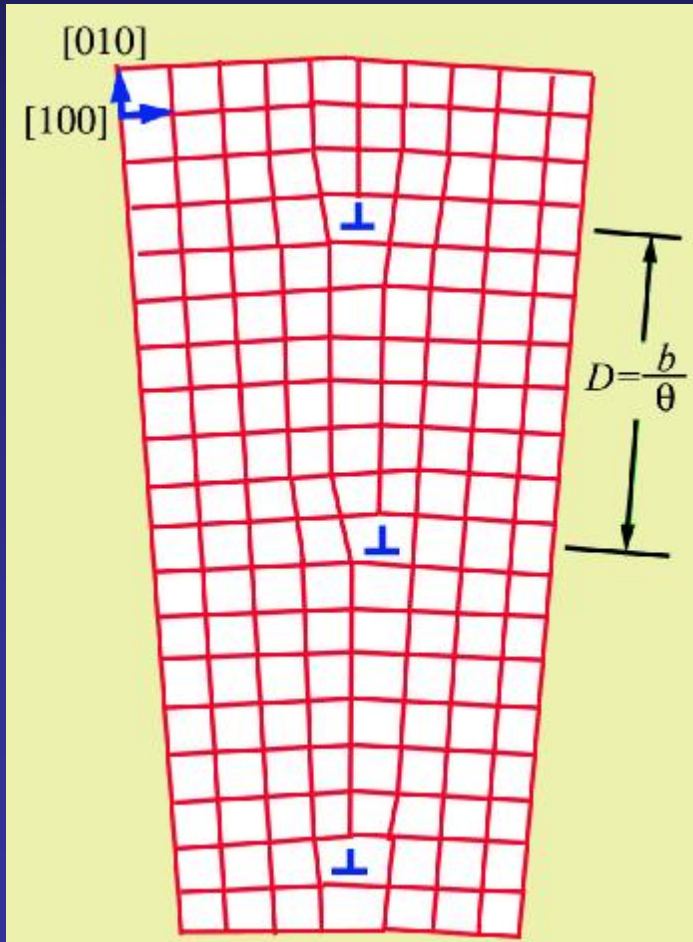


# •简单立方晶体中对称倾转晶界的位错模型

产生过程：刃位错造成两侧的相对转动；局部松弛；

## •位错间距与旋转角的关系

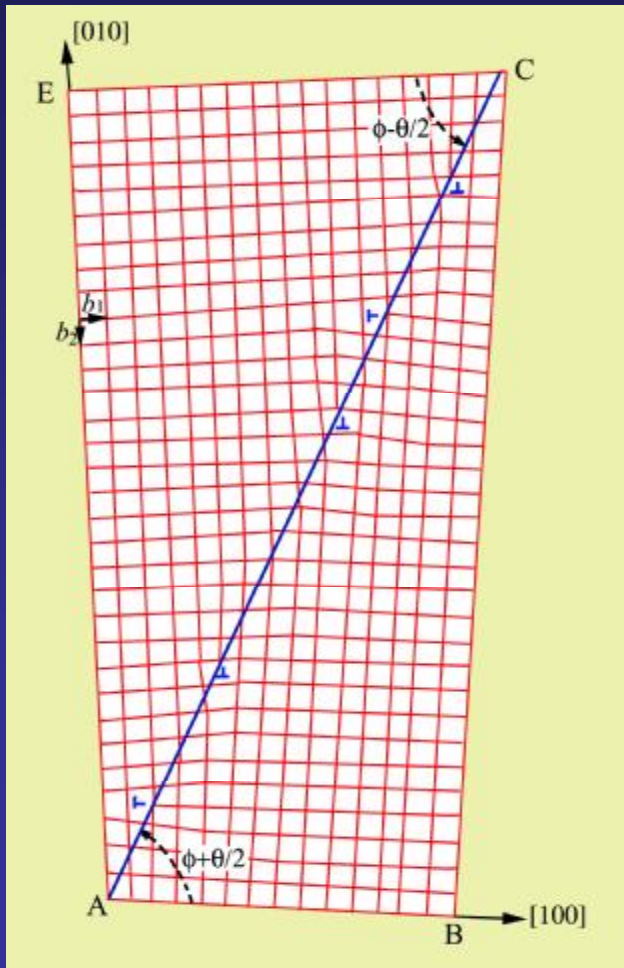
$$\frac{b}{D} = 2 \tan \frac{q}{2} \approx q$$



测得锗中晶界位错间距为 $2.585\mu\text{m}$ 。  
计算位错间距为 $2.972\mu\text{m}$

# 非对称倾转晶界

此时晶界偏离对称面位置，界面上要靠两组不同的刃位错共同松弛结合面的畸变。这时 $\wedge$ 型位错数目是  $n_{\perp} = (\overline{EC} - \overline{AB}) / b$



$\lrcorner$ 型位错数目是:  $n_{\lrcorner} = (\overline{CB} - \overline{EA}) / b$

如晶界处于它和平均的[100]方向成  $f$  角的位置，则晶界和右侧晶体的 [100] 的夹角是  $f + q/2$ ，和左侧晶体的 [100] 夹角为  $f - q/2$ 。设  $AC=1$ ，则这两类位错的平均间距是

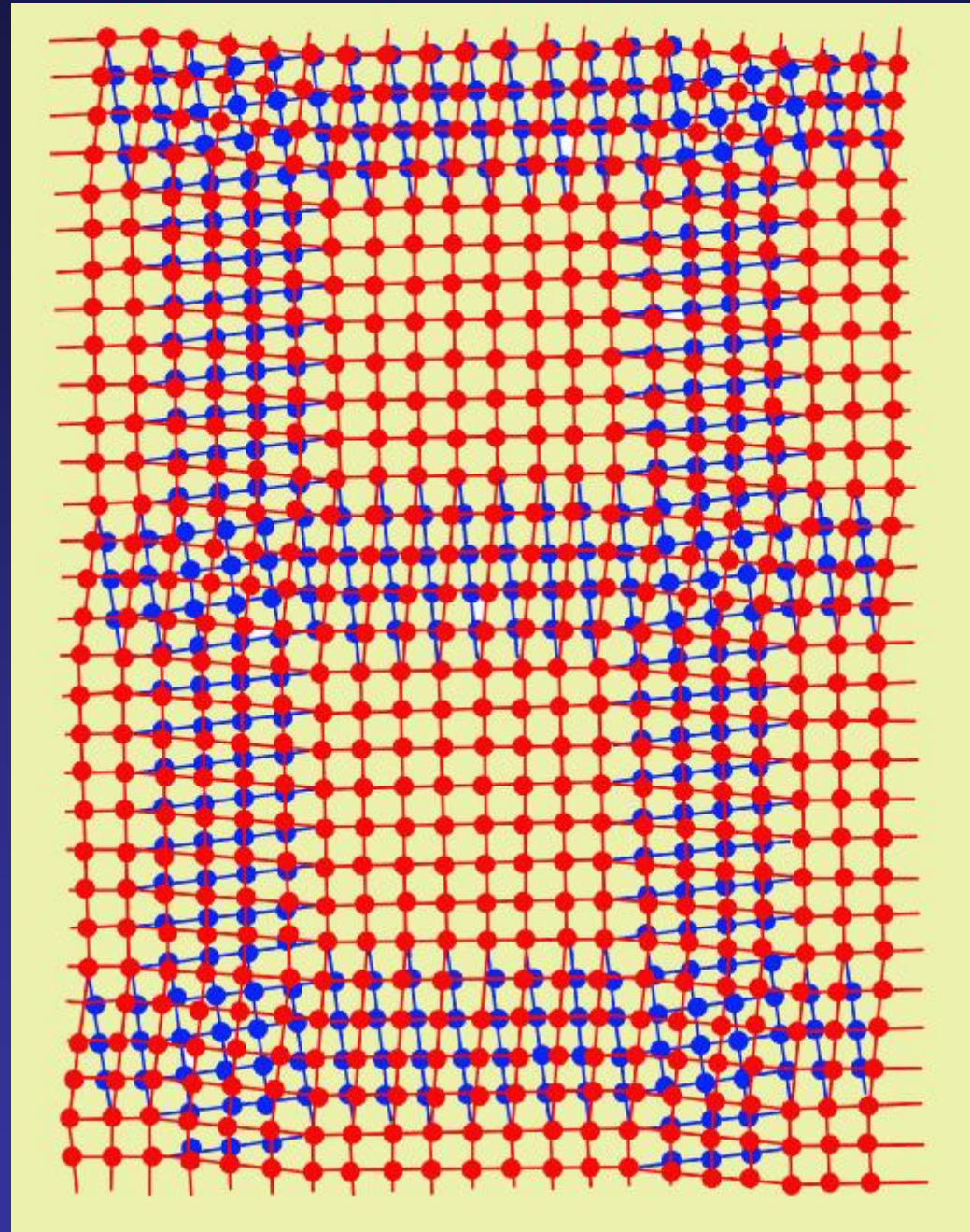
$$D_{\perp} = \frac{1}{n_{\perp}} = \frac{b}{\cos(f - \frac{q}{2}) - \cos(f + \frac{q}{2})} \approx \frac{b}{q \sin f}$$

$$D_{\lrcorner} = \frac{1}{n_{\lrcorner}} = \frac{b}{\sin(f + \frac{q}{2}) - \sin(f - \frac{q}{2})} \approx \frac{b}{q \cos f}$$

位错平均间距与旋转角的关系



以 $[001]$ 为旋转轴  
 $u$ ，转动 $q$ ，晶界面是  
(001)的扭转界面示意图，  
图中纸面是(001)  
面。这种晶界必需包  
含两组交叉的螺位错  
才可以松弛接合面的  
畸变。很容易证明，  
两组螺位错各自的位  
错间距仍是 $D=b/q$ 。



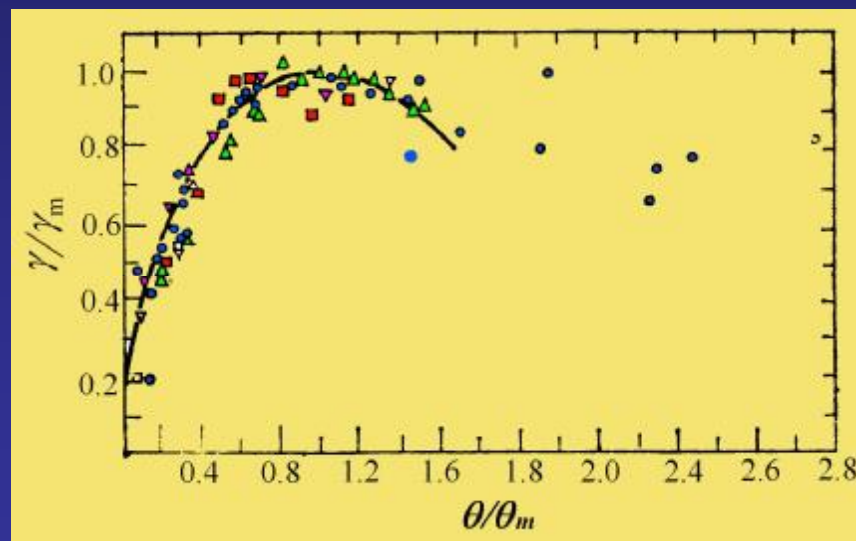
## 7.2.2 小角度界面的能量

=位错的能量  $W_E = \frac{Gb^2}{4p(1-u)} \ln \frac{D}{b} + W_{C0}$  → 位错中心能量

• 单位面积的界面能  $g_b = \frac{W_E}{D} = \frac{q}{b} W_E = \frac{Gbq}{4p(1-u)} \ln \frac{1}{q} + \frac{q}{b} W_{C0} = E_0 q (A - \ln q)$

其中:  $E_0 = \frac{Gb}{4p(1-u)}$        $A = \frac{W_{C0}}{E_0 b}$

$\gamma_b$  随  $q$  角增大而增大。 $q$  很大时, 晶界上位错数目很多, 但引起畸变区域变窄, 使界面能有降低的倾向, 所以会在某一  $q_m$  值时获得最大值。式子只适用于小角度 ( $\leq 10^\circ$ ) 界面。



写成无量纲的形式  $\frac{g_b}{g_{bm}} = \frac{q}{q_m} \left[ 1 - \ln \frac{q}{q_m} \right]$

相对晶界能的实际数据  
及其理论曲线的比较

## 7.2.3 晶界结构的一般几何理论

任何2个晶粒间的界面都处在与两侧晶粒呈现或多或少的适配 (Matching) 位置。晶界结构的几何模型就是用数学方法描述2个周期点阵间的适配图样。Frank-Bilby公式就是一个晶界结构的几何模型，但是这个模型只局限于小角度界面，我们进一步探求更一般化的几何模型。

假想2个不同取向的晶体互相穿插，即把2个穿插的晶体看作是2个穿插的点阵。具有这两个穿插点阵间的取向差的任何晶界可以按如下方式构成：

(a) 在2个穿插点阵的空间中引入1个平面，在此面的一侧去掉一种阵点，在另一侧去掉另一种阵点，这个平面就是晶界。这种操作获得晶界结构的刚性点阵。当2个晶粒的取向差固定时，比较稳定的晶界是晶界两侧原子匹配较好的晶界，界面上匹配位置越多，界面能量越低。

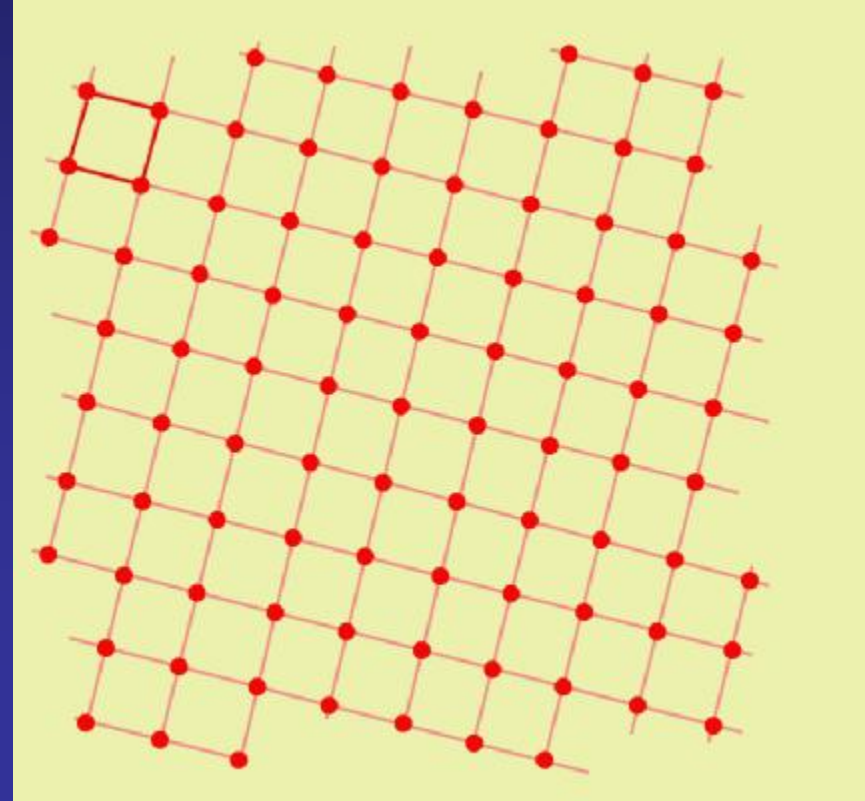
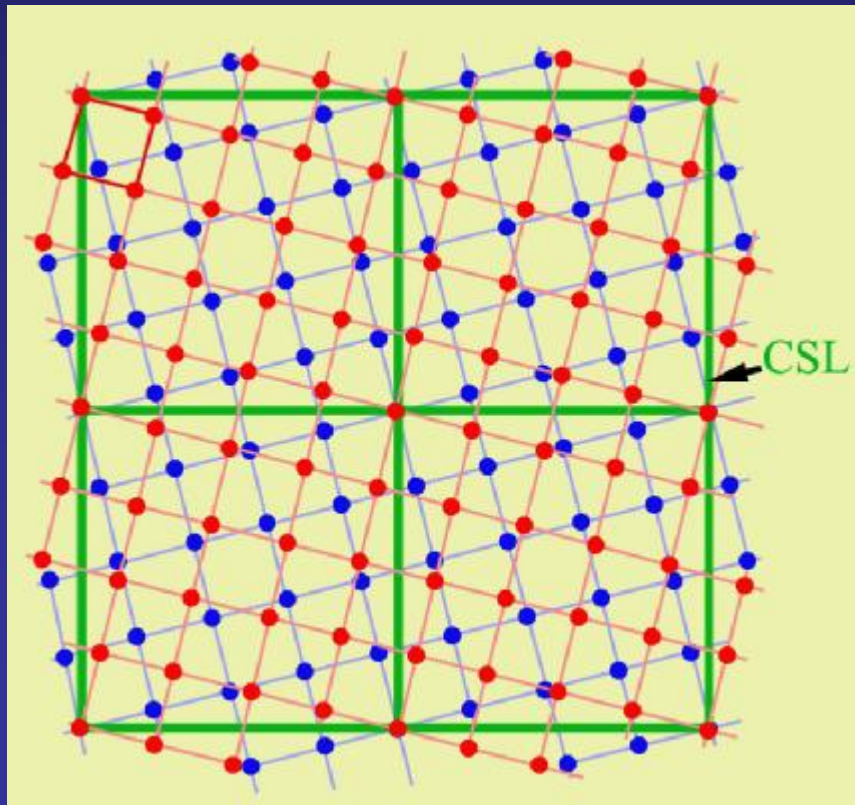
(b) 为了进一步降低能量，晶界刚性点阵中的阵点发生弛豫，到达能量低的位置，这样构成最终的晶界结构。

如果和很早以前的岛屿模型相比，匹配好的位置就是好区，其他是坏区。

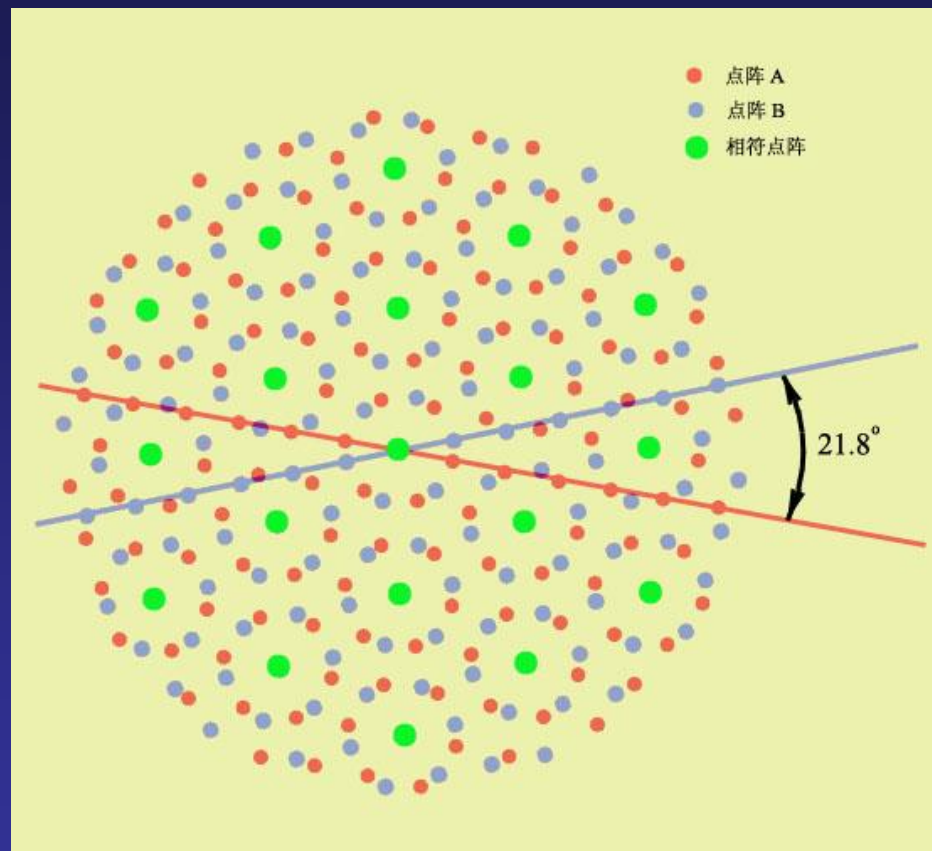
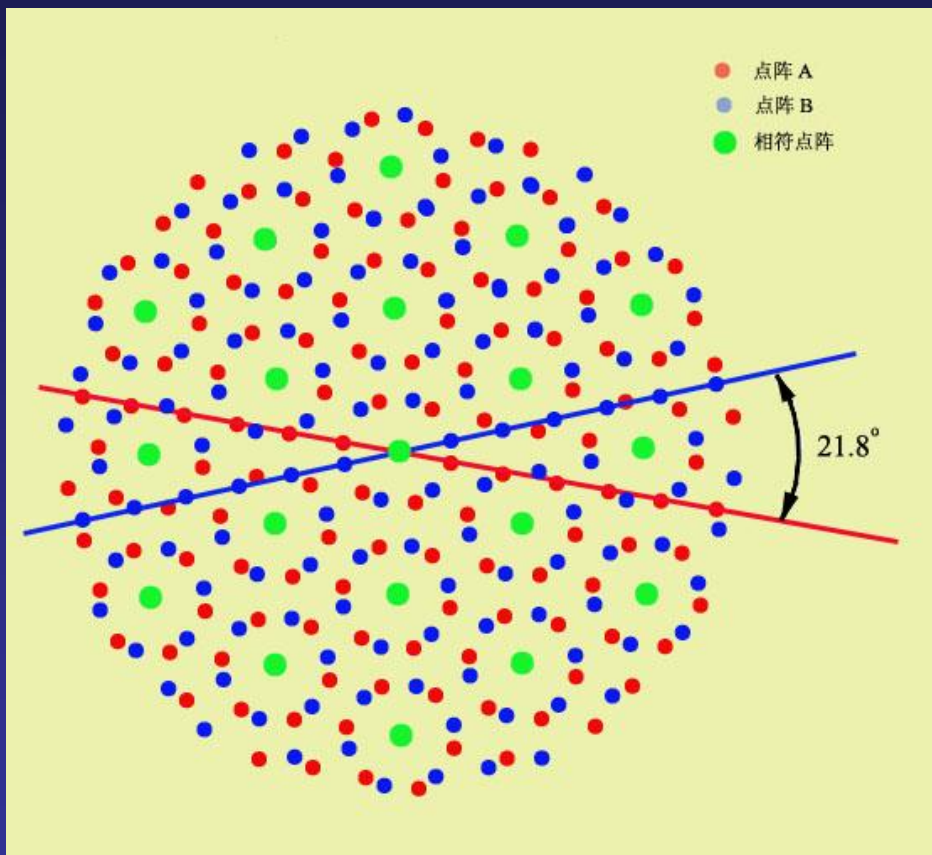
### 7.2.3.1 相符点阵 (Coincidence Site Lattice, CSL)

设想2个点阵 ( $L_1$ 和 $L_2$ ) 互相穿插, 通常把 $L_1$ 作为参观点阵,  $L_2$ 经由 $L_1$ 变换而来。当两个点阵的相对取向给定后,  $L_2$ 就可以由 $L_1$ 绕公共轴 $[uvw]$ 旋转 $q$ 角度而获得。互相穿插的 $L_1$ 和 $L_2$ 点阵, 如果有阵点重合, 这些点必然构成周期性的相对于 $L_1$ 和 $L_2$ 的超点阵, 这个超点阵就是CSL。

绕 $[001]$ 轴旋转 $28.1^\circ$ 得到的点阵



# $\langle 111 \rangle / 21.8^\circ$ 的 CSL, $\Sigma=7$

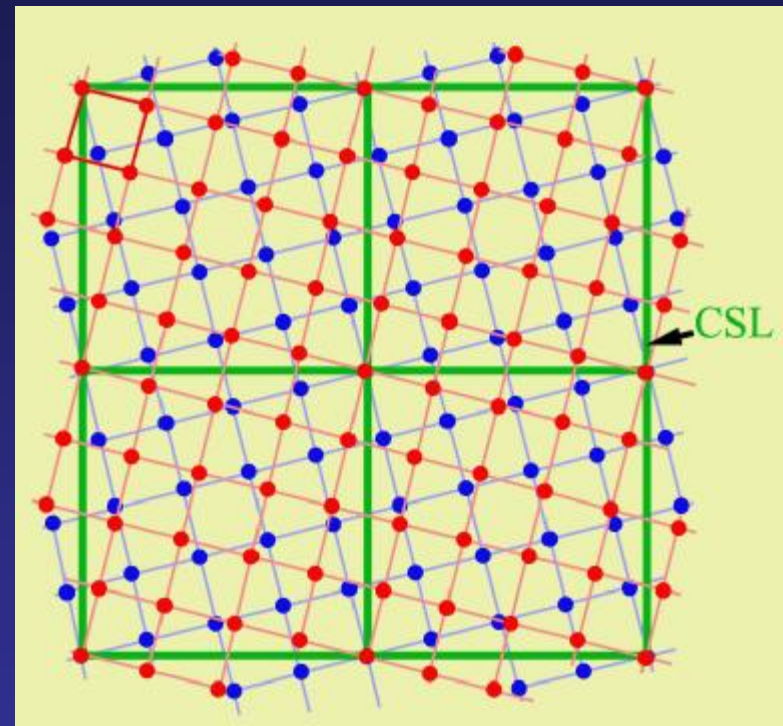


超点阵晶胞与实际点阵单胞体积之比记为 $\Sigma$ （它只取奇数），它的倒数代表2个点阵的相符点的密度，即实际点阵中每 $\Sigma$ 个阵点有1个阵点重合。

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

$$\begin{aligned}\Sigma &= X^2 + NY^2 \\ N &= u^2 + v^2 + w^2 \\ q &= 2 \arctan(Y\sqrt{N}/X)\end{aligned}$$

右图的旋转轴是 $[001]$ ，所以 $N=1$ ，设 $X=4$ ， $Y=1$ ，得到 $\Sigma=17$ ，从而 $q=\arctan(1/4)=28.1^\circ$ 。



$\Sigma=17$   $[001]/28.1^\circ$

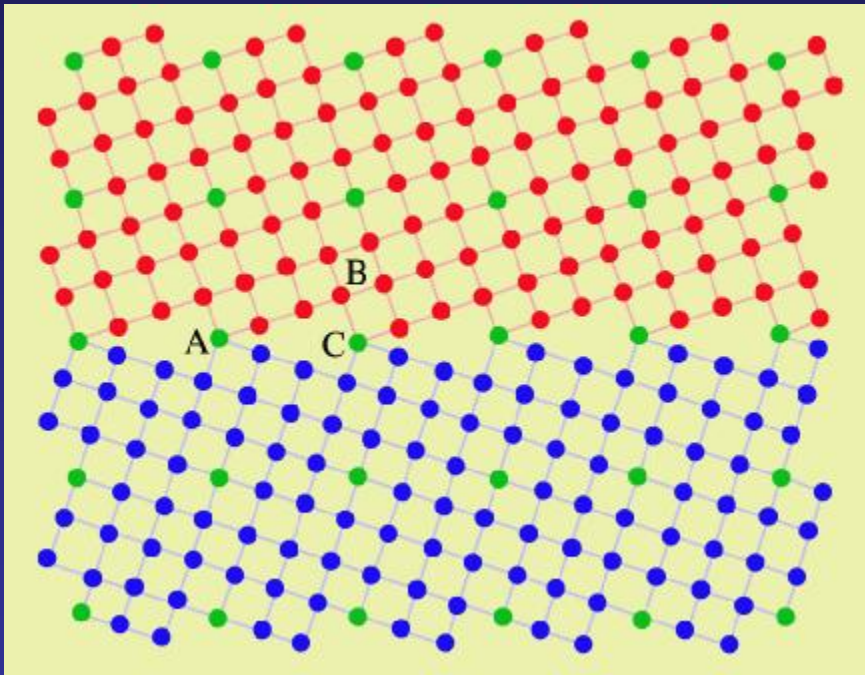
**例：**FCC，绕 $[111]$ 轴转动， $N=3$ ，设 $X=2$ ， $Y=1$ ，得到 $\Sigma=7$ ， $q=\arctan(1/2)=81.8^\circ$ 。因为 $[111]$ 是三次轴，若顺时针转动 $81.8^\circ$ ，它等效于逆时针转动 $120^\circ-81.8^\circ=38.2^\circ$ ，这个相符点阵是 $[111]/38.2^\circ$ 。

## 立方系统低指数轴转动的一些相符点阵的 $q$ 和 $\Sigma$

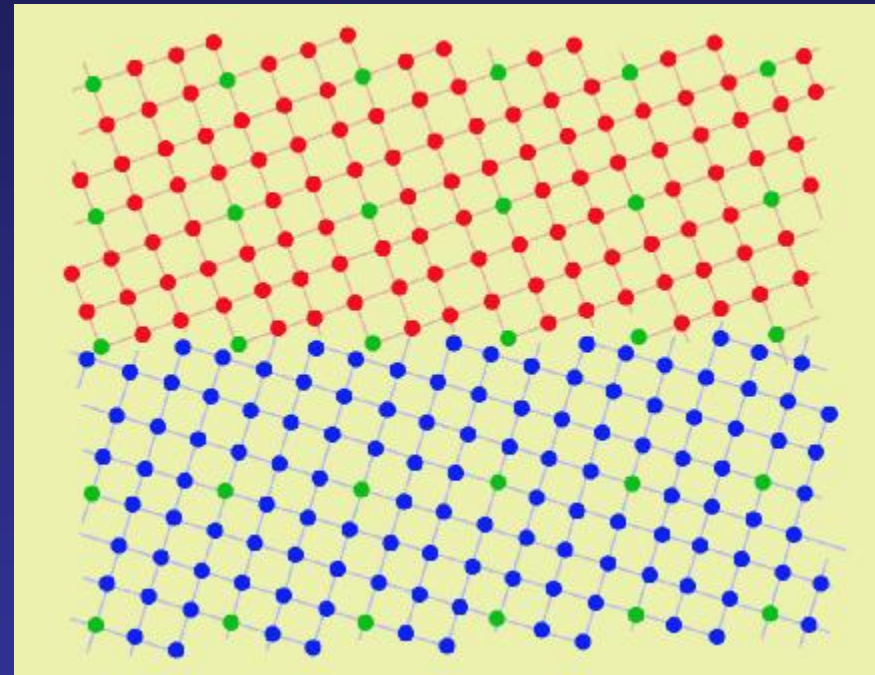
旋转轴	$\dot{a}$	最小转角 $q^\circ$	旋转轴	$\dot{a}$	最小转角 $q^\circ$
100	5	36.9	210	3	131.8
100	13	22.6	210	5	96.4
100	17	28.1	211	5	101.6
110	3	70.5	211	11	63
110	9	38.9	310	7	115.4
110	17	86.6	310	13	76.7
110	19	26.5	311	9	67.1
111	3	60	311	15	50.7
111	7	38.2	322	9	152.7
111	19	46.8	322	13	107.9

对于六方结构晶体，只有 $(c/a)^2$ 是有理数时才可能找到CSL。用最接近真实 $(c/a)^2$ 的点阵来定义CSL。例如Zn的 $c/a=1.595$ ，要讨论CSL时，通常用 $(c/a)^2=5/2$ 即 $c/a=1.581$ 的点阵作近似描述。

FCC，晶界通过 $\langle 100 \rangle / 38^\circ$  CSL点阵密排面的对称倾转晶界

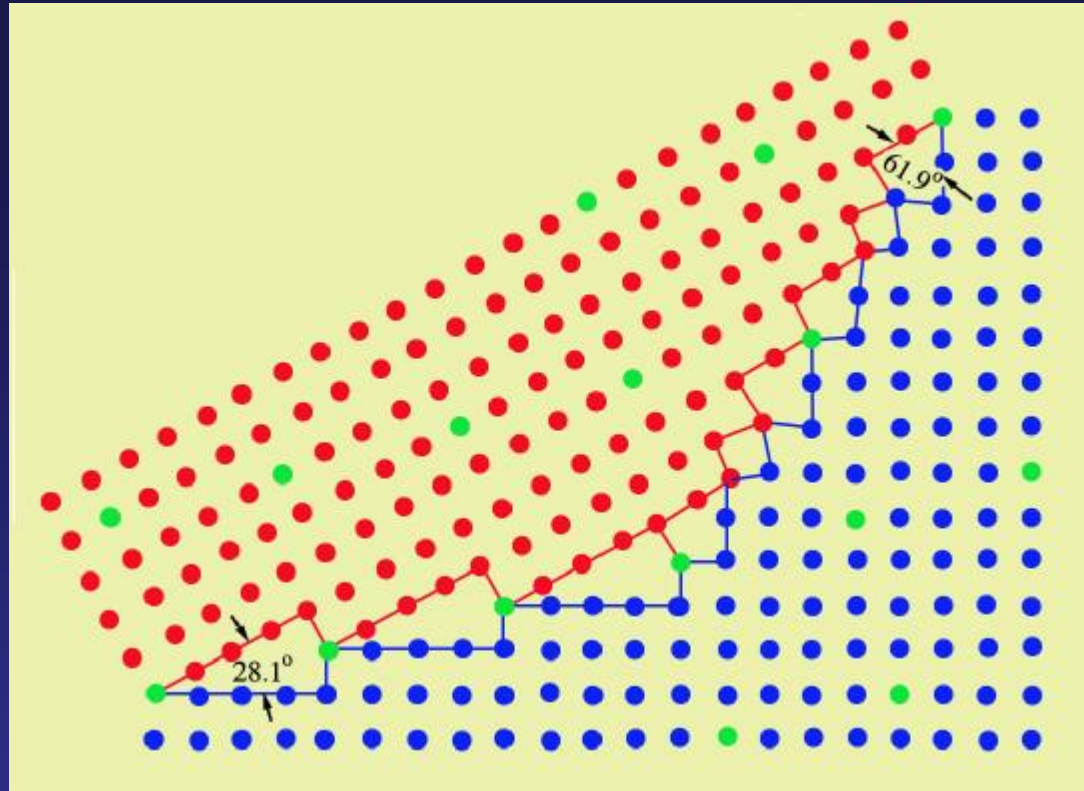


没有松弛的晶界结构  
晶界结构为.....333333.....



经刚性松弛的晶界结构





面心立方结构中的 $\langle 100 \rangle / 28.1^\circ (\Sigma = 17)$ 的倾转晶界

左下的晶界平面是 $\{410\}$ ，结构可描述为.....444.....

右上的晶界平面是 $\{530\}$ ，结构可描述为.....|212||212|.....

### 7.2.3.2 O点阵 (O-Lattice)

本质: 0点阵是CSL推广的更一般化的点阵。

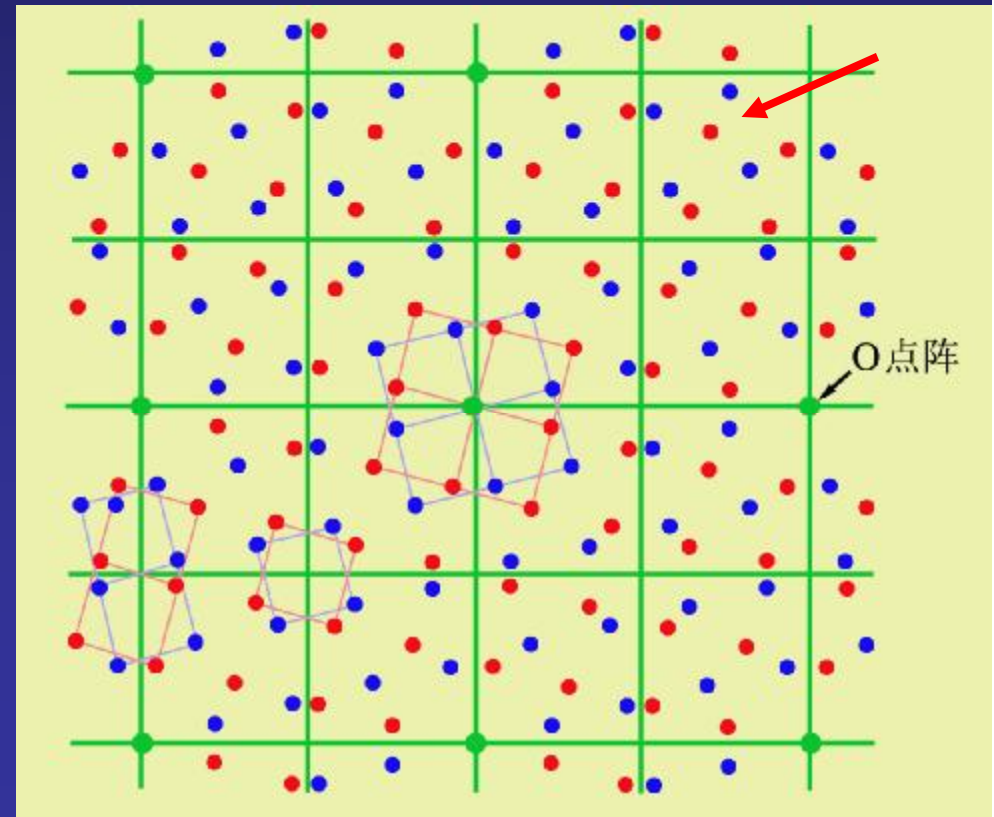
构造过程: 在相同晶胞点阵 $L_1$ 和 $L_2$ 中, 找出具有相同环境的点 (不一定是阵点), 组成点阵。

特性: CSL点阵一定是0点阵, 它是0点阵的子集。

以图中0点阵的任1个阵点作原点 (Origin), 经相同变换操作也可以获得同样结果, 0点阵因此而得名。

$\langle 001 \rangle / 28.1^\circ$

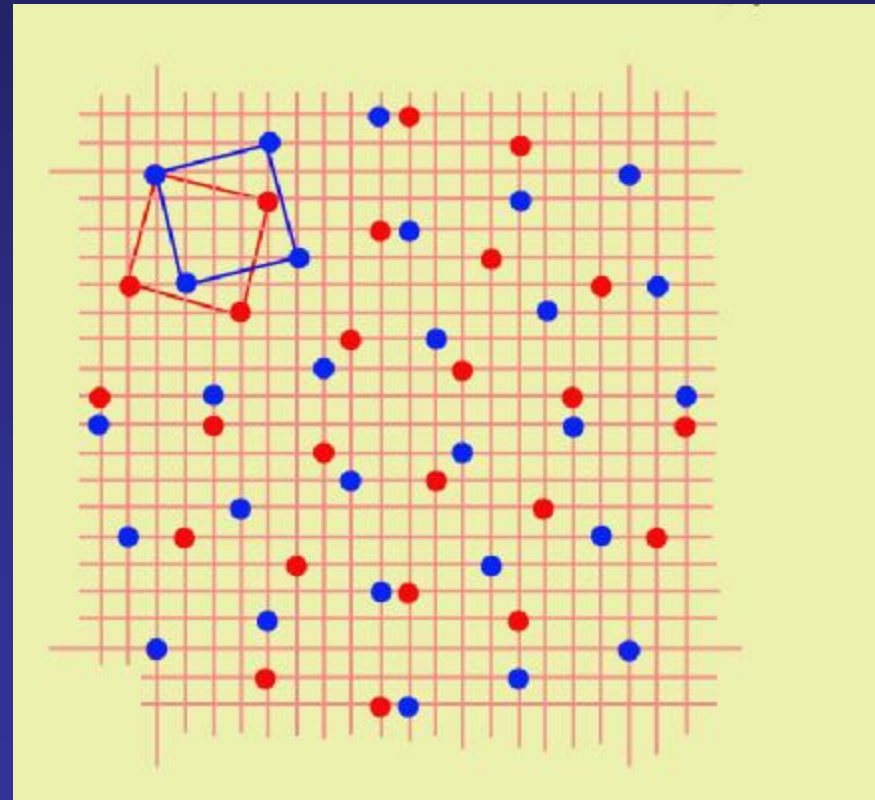
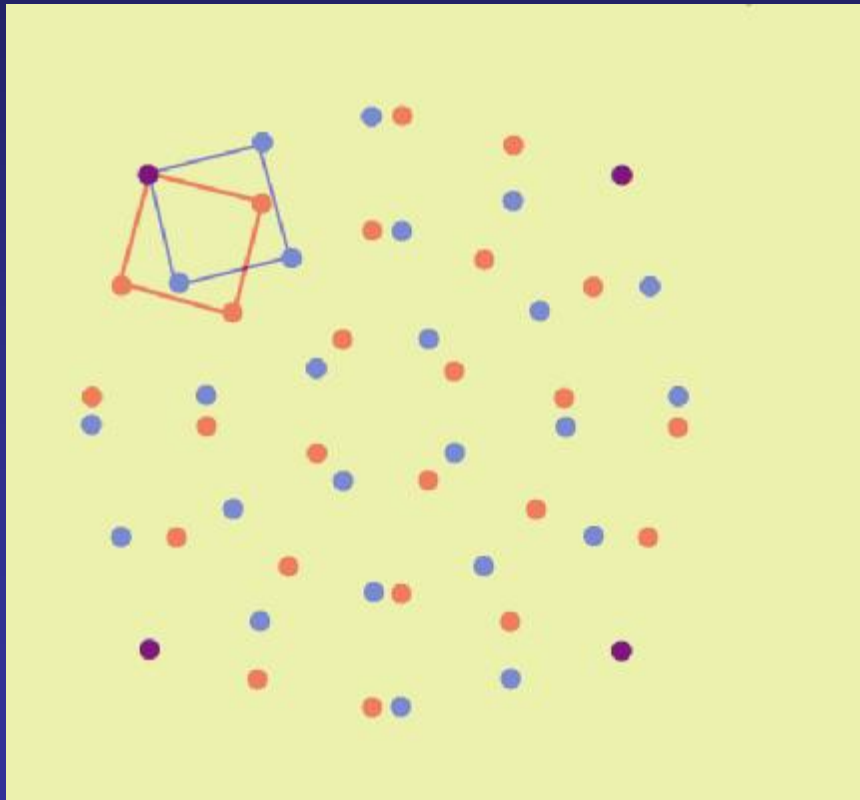
2个实际晶体点阵晶胞内坐标是 $[0, 1/2]$ 和 $[1/2, 0]$ 的几何点, 以及2个晶胞内坐标是 $[1/2, 1/2]$ 的几何点都是O点阵的阵点。



### 7.2.3.3 DSC点阵 Displacement-Shift Complete (完整性位移点阵)

**意义**: DSC点阵对讨论晶界台阶和晶界位错非常重要;

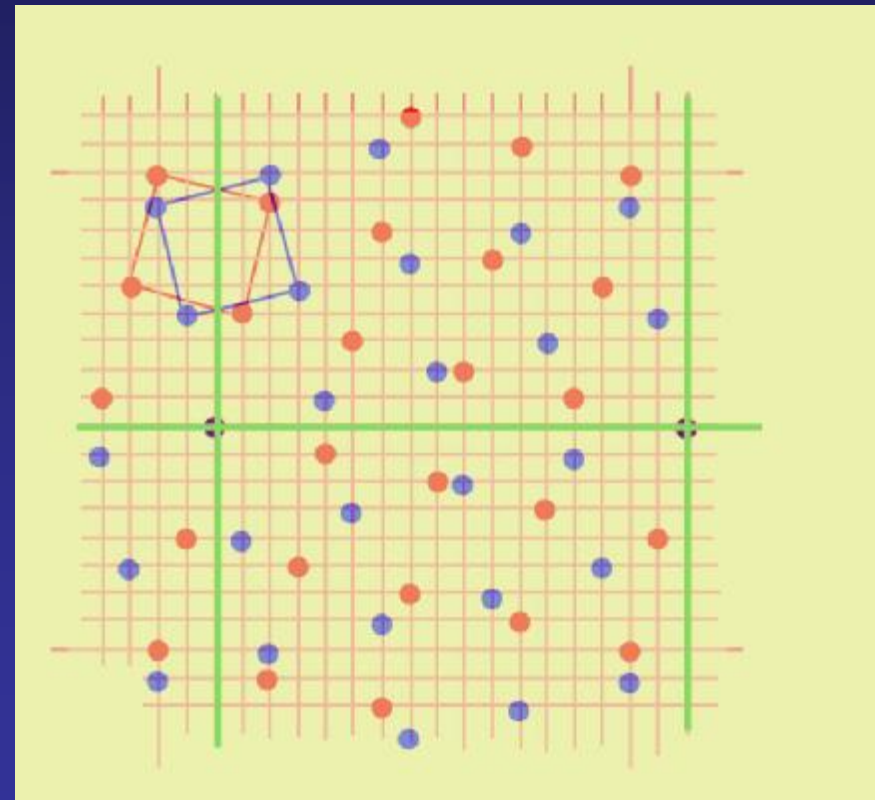
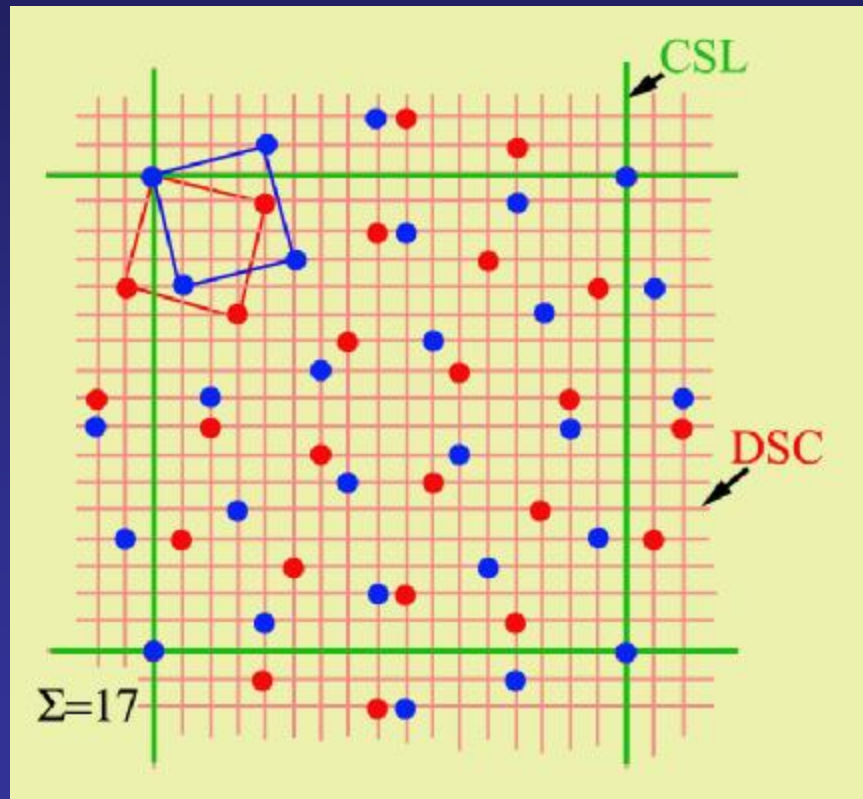
**特点**: DSC点阵是将2个贯穿点阵所有实际阵点连接起来的最大的公共点阵。它除了包括2点阵的实际阵点之外, 还包括不属于2个实际点阵的“虚点阵”的阵点。如图b, 它的基矢是 $b_1$ 和 $b_2$ 。CSL是DSC点阵的超点阵。



## DSC的重要性质:

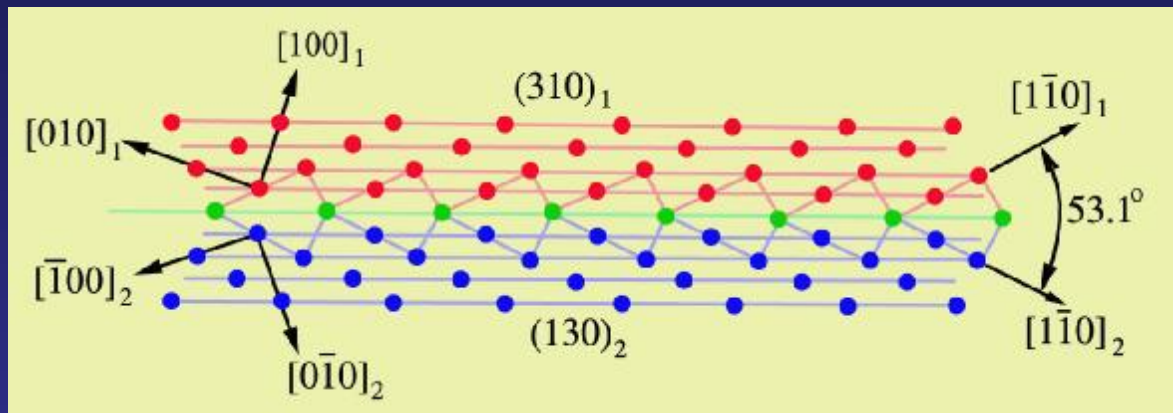
当2个实际晶体点阵相对平移任何1个DSC基矢量时，界面上原子排列花样不改变，只是花样的原点移动了。

另外，在立方系晶体点阵中，DSC点阵与CSL互为倒易，即界面上原子错配程度增大时，相应CSL尺寸增大，而DSC点阵尺寸减小。

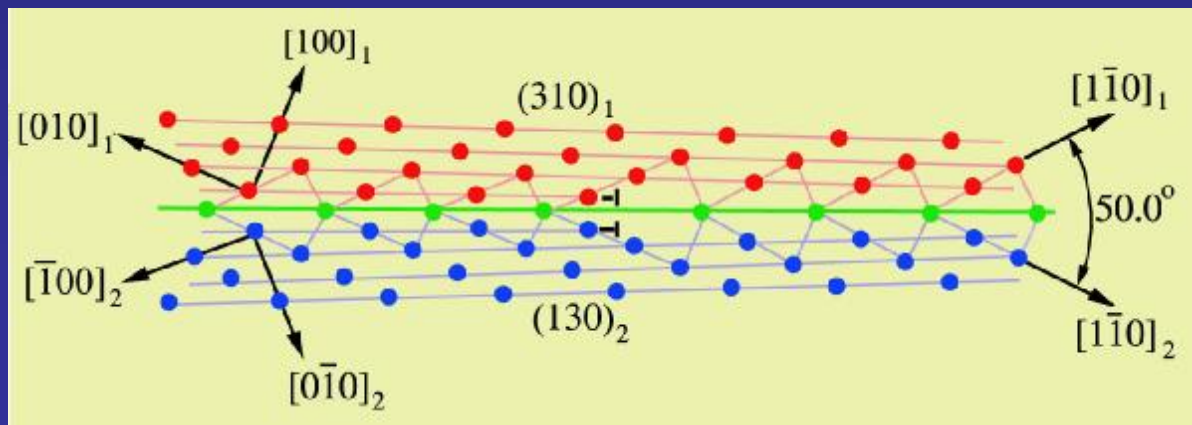


22322

界面的几何花样往往倾向于具有低能量的排布花样，低能量界面应该具有短周期性和对称性，例如通过CSL（或 $O$ 点阵）的密排或较密排面。如果偏离这种低能量排布花样，界面能会提高，这时，界面总是引进“次位错”（Secondary Dislocation）以保持原有低能量界面的几何花样，这些次位错的柏氏矢量就是DSC点阵矢量。



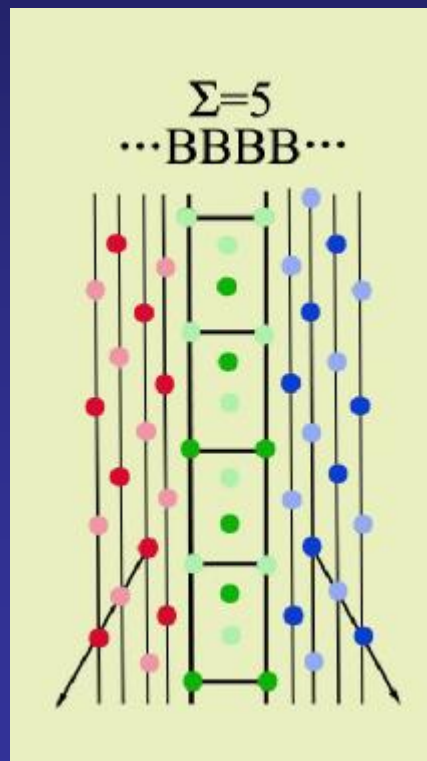
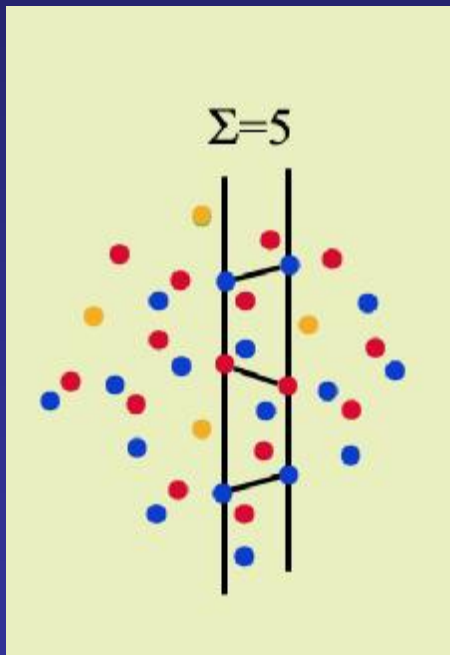
$[001]/53.1^\circ$   
晶界结构是  
.....222.....



晶界上引入次位错，位错出现在长阶处，这时晶界结构变为  
.....|22322|.....

## 7.2.3.4 结构单元模型 (Structure Unit Model)

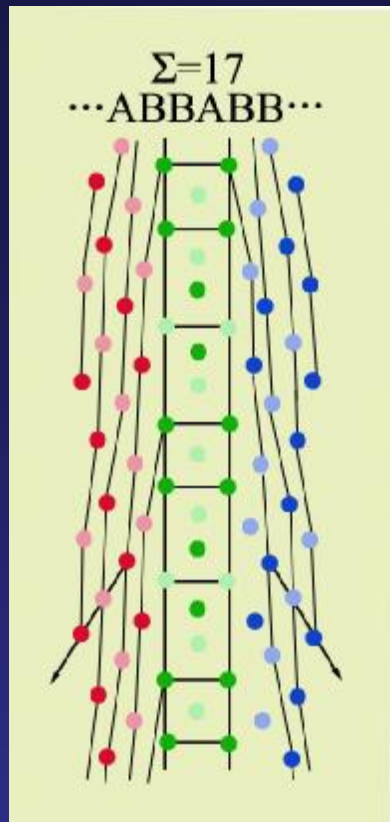
晶界上周期性的周期越长，界面两侧匹配程度越差，从而晶界能越高，因而任何长周期结构的晶界都倾向于分解成经一定应变的短周期结构。短周期可用结构单元描述。



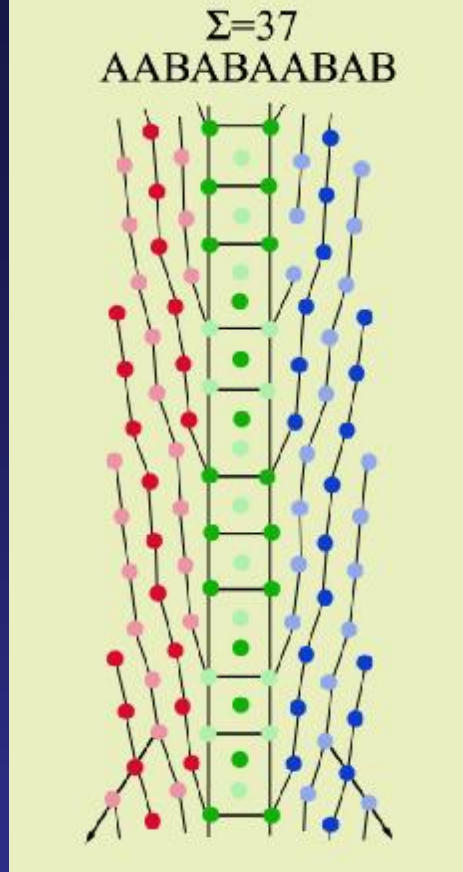
fcc点阵以 $[001]$ 轴旋转的对称倾转晶界的结构单元模型。

(a)  $\Sigma=5$ 的CSL，黄圆点是相符点阵，黑线平行于 $(210)$ 面；

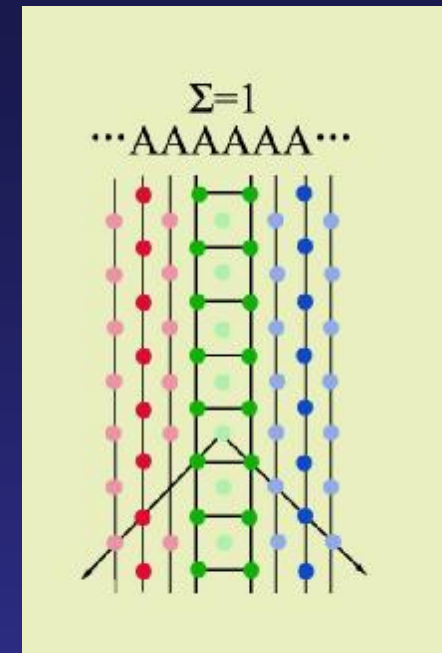
(b)  $\Sigma=5$ 晶界的松弛结构，晶界是由B结构单元组成；



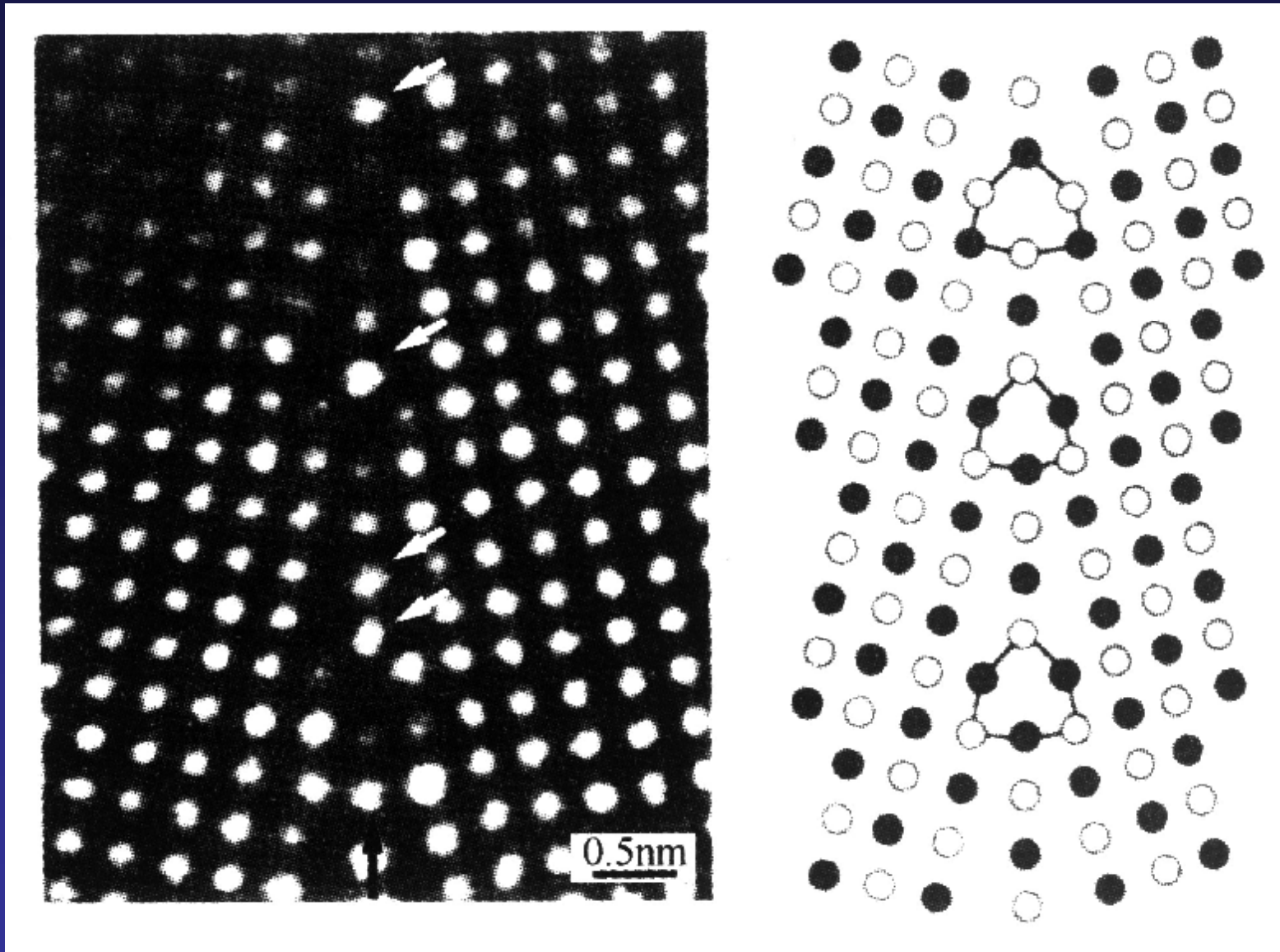
(c)  $\Sigma=17$ 晶界的松弛结构，界面是由A和B结构单元以...ABB...顺序重复排列，平行于(530)面；



(d)  $\Sigma=37$ 晶界的松弛结构，晶界...AABAB...顺序重复排列，晶界面是(750)；



(e) 是 $\Sigma=1$ （即完整晶体）的情况，平行于(110)面构成的结构单元，以A表示。



MgO晶体中取向差为 $24^\circ$ 的 $\langle 001 \rangle$ 对称倾转晶界的高分辨电子显微像以及结构单元示意图

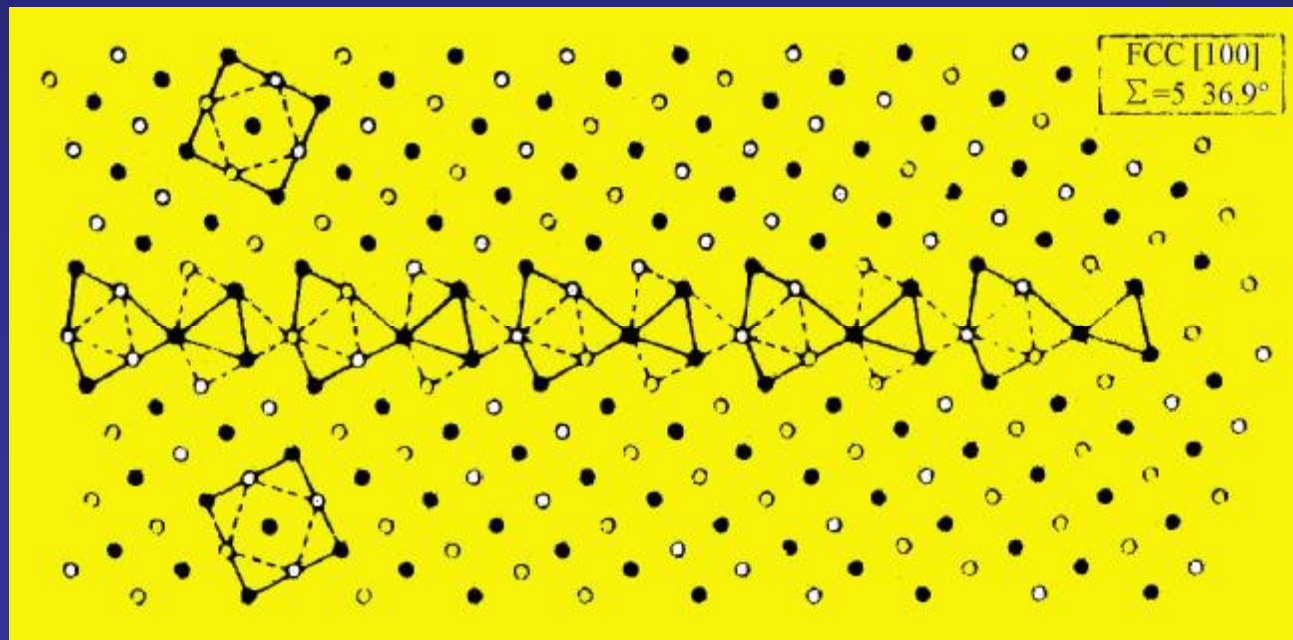


## 7.2.3.5 多面体单元模型 (Polyhedral Unit Model)

对称及非对称倾转晶界有一重要特征：  
在晶界处形成多面体群体的堆垛。

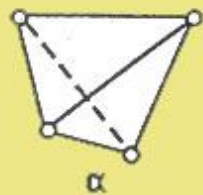


例，fcc结构以 $\langle 110 \rangle$ 作转轴的对称倾转晶界中，这些多面体是四面体、八面体、三棱柱体、加盖三棱柱体、阿基米德方形反棱柱体、加盖阿基米德方形反棱柱体和五角双棱柱体等7种，晶界上多面体是密排堆垛的。

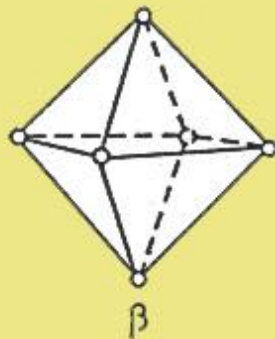


对称倾转  
晶界上三  
棱柱体的  
堆垛

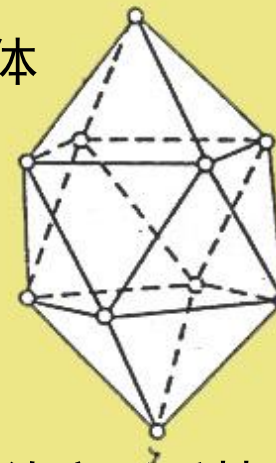
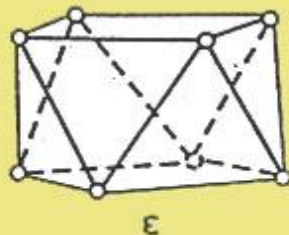
四面体



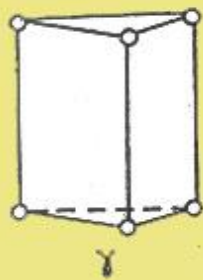
八面体



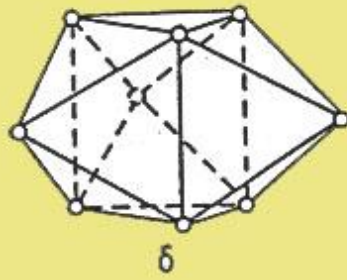
阿基米德方形反棱柱体



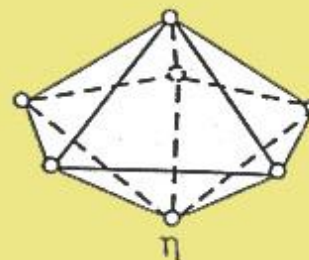
加盖阿基米德方形反棱柱体



三棱柱体



加盖三棱柱体



五角双棱柱体



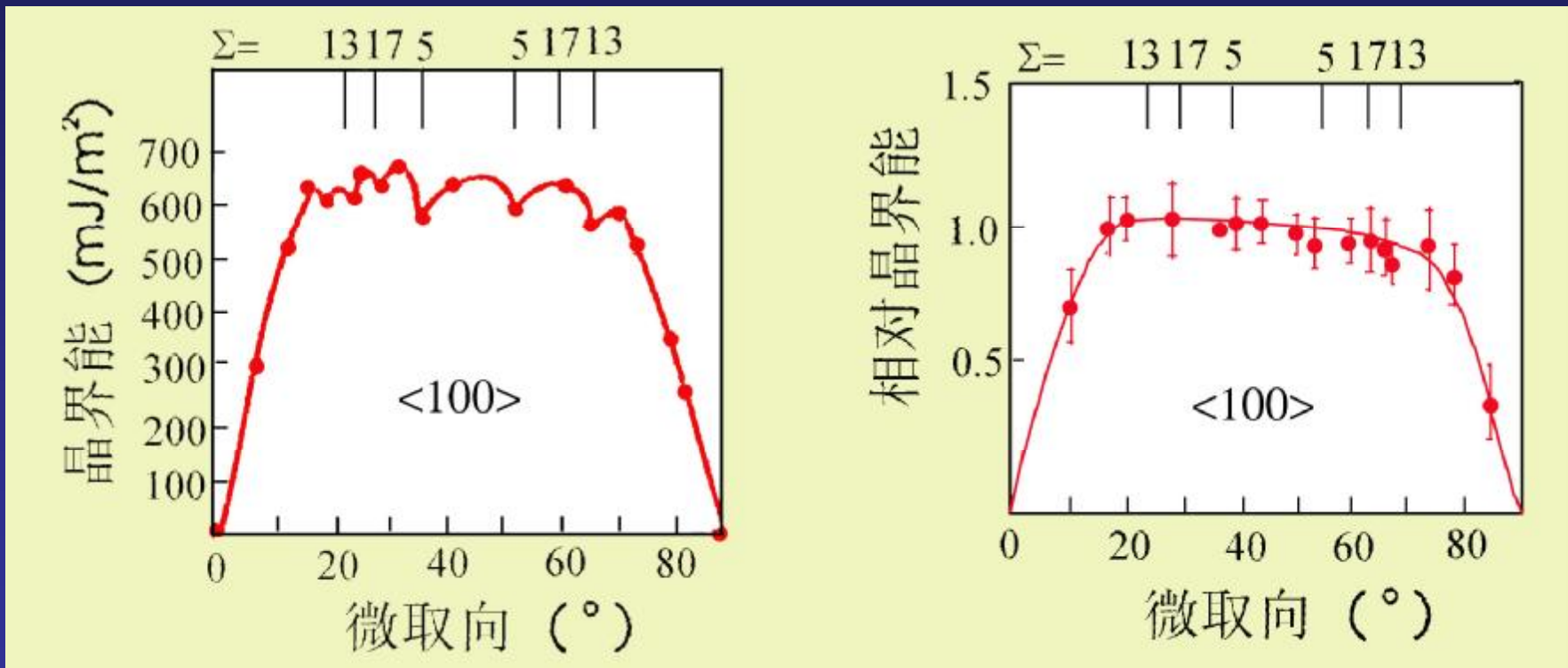
## 7.2.4 共格孪晶界 (Coherent Twin Boundary)

### 7.2.5 大角度晶界的晶界能

晶界能=长程应变场的弹性能+晶界狭小区域内原子相互作用的核能+化学键能

- 小角度晶界能：  
位错造成；主要是弹性能；与取向差是线性关系。
- 大角度晶界能：  
核能与化学键能占主要部分，晶界能和取向差关系不大。
- 特殊取向的晶界：  
晶界能不再是取向差的光滑函数，出现尖谷。

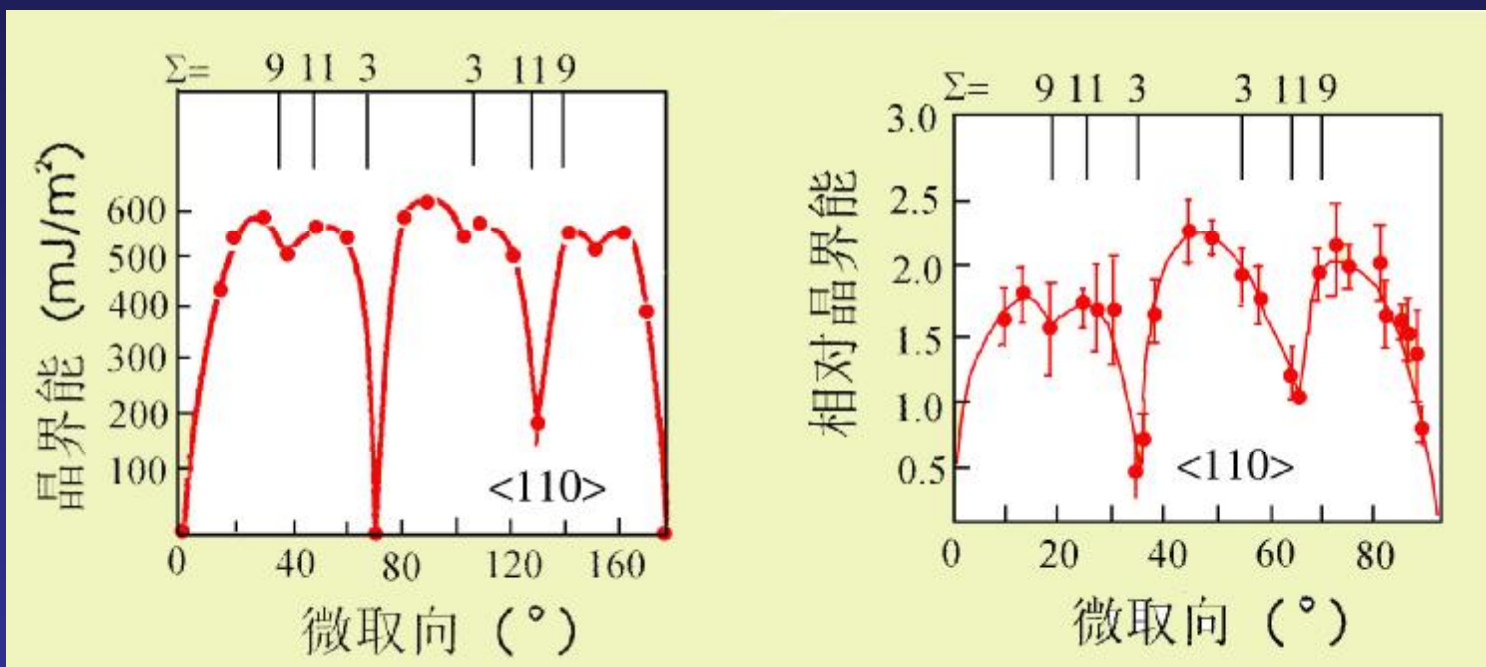
# 铝中以 $\langle 100 \rangle$ 为转轴的对称倾转晶界( $650^\circ\text{C}$ )的 $g$ - $q$ 曲线



计算值

测量值

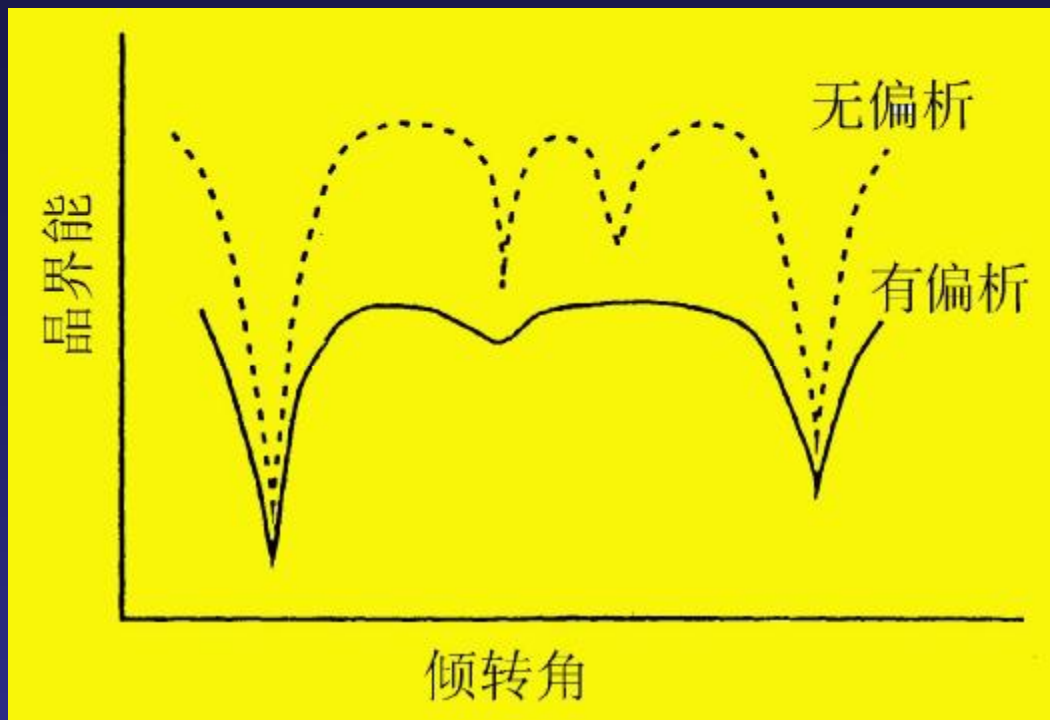
# 铝中以 $\langle 110 \rangle$ 为转轴的对称倾转晶界( $650^\circ\text{C}$ )的 $g$ - $q$ 曲线



计算值

测量值

## 杂质的影响:



说明:

晶界偏析越重, 特殊大角度晶界能越和一般的随机大角度晶界能相近。

晶界能与由宏观自由度定义的晶界几何条件没有简单的关系; 主要取决于晶界的微观结构和原子键合强度。

## 7.2.7 晶界平衡偏析 (Equilibrium Segregation)

特点：平衡偏析（与凝固偏析不同）；

定量考察： $P$ 个溶质原子随机分布在 $N$ 个晶内点阵位置上， $p$ 个溶质原子随机分布在 $n$ 个晶界位置上，由溶质原子分布引起的自由能 $G$ 为

$$G = pe + PE - kT[\ln n! N! - \ln(n-p)! p!(N-P)! P!]$$

$E$ 和 $e$ 分别是溶质原子在晶内及在晶界的能量；  
含 $kT$ 的项是溶质原子在晶内及晶界的排列熵。

$G$ 最小是平衡态： $dG/dp=0$ ，（ $P+p$ 为常数） $\Delta G=e-E$

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

$$-\frac{\Delta G}{kT} = \ln \frac{C_B}{(1 - C_B)C_C}$$

$C_B^0$ ：晶界原子位置分数； $C_B$ 和 $C_C$ ：晶界和晶内溶质原子分数；

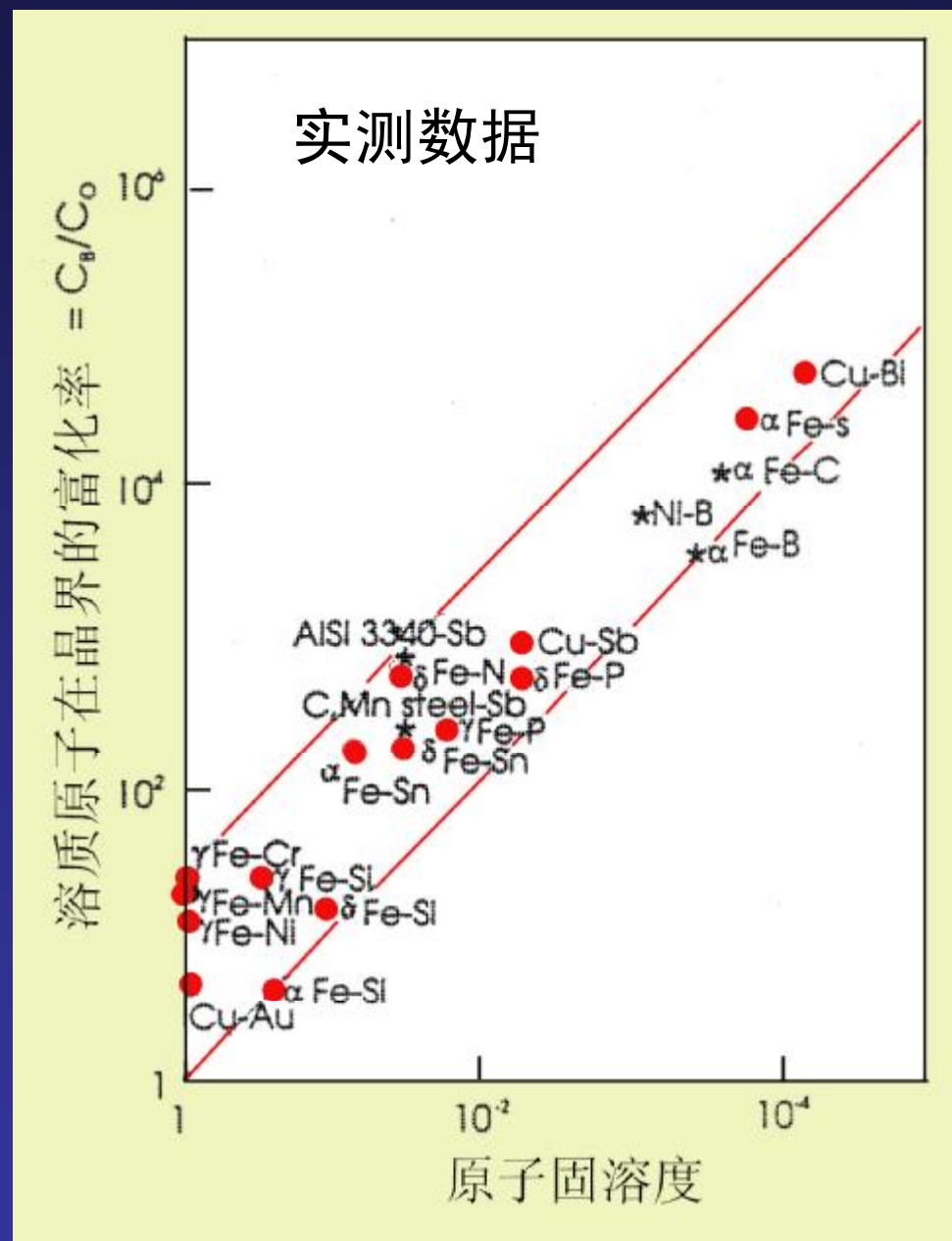
一般 $C_C \ll 1$ ，近似认为 $C_B^0 \approx 1$ ， $C_B = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$

溶质原子固溶度和在晶界富化程度的关系：



溶解度低的溶质原子在晶界偏析的程度大。

相关现象：  
晶界硬化、不锈钢的敏化、晶界腐蚀、粉末烧结过程和回火脆性等。





## 7.2.7 晶界迁移

了解晶界迁移的意义：  
存在于晶粒长大及冷加工金属退火过程中。  
在一定驱动力进行。

- 引入晶界迁移率概念

定义： $v_b = Mp$  系数M称晶界迁移率/单位力下的速度  
晶界移动速度 净驱动压力 $\Sigma p_i$

- 驱动力是晶界两侧的化学势差。  
平直晶界两侧不存在化学势差；

- 若晶界是曲面，则晶界两侧存在化学势差。

$$\Delta p = g_b \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\Delta m = V_m g_b \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

注意：冷变形金属再结晶退火时，再结晶晶粒与未再结晶晶粒间存在化学位差，它是晶界移动驱动力，比晶界曲率引起的驱动力大得多。

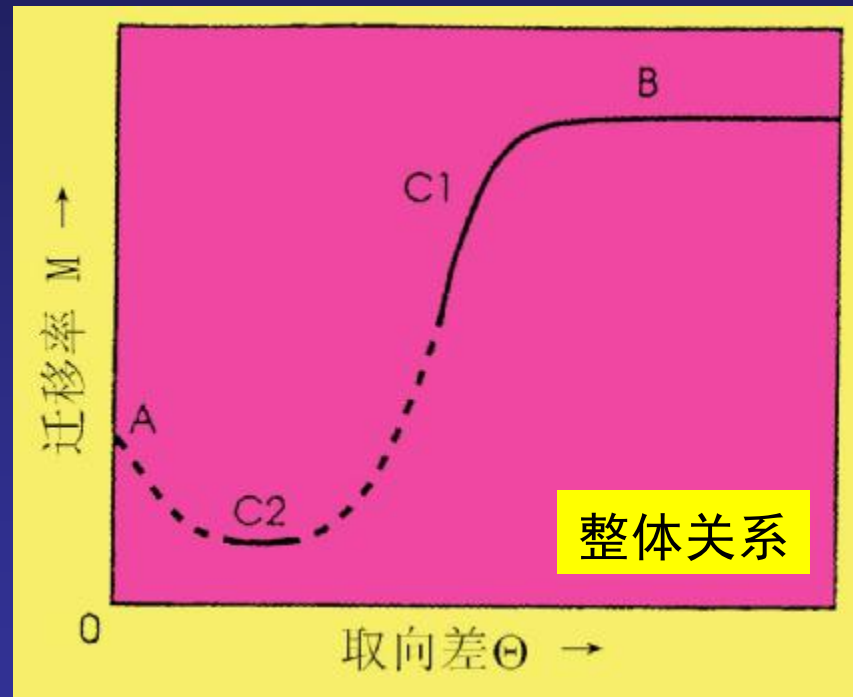
## •小角度晶界的迁移率

特点：由位错构成；晶界上的位错滑移和攀移是晶界迁移速度的控制因素；晶界迁移率对晶界取向差**非常敏感**。

大角度晶界的迁移率比小角度晶界大得多。

Cu,  $\theta=20^\circ$ 的对称倾转晶界的 $\gamma$ 是 $\theta=2^\circ$ 的4倍，而迁移率M却是250倍。

又，冷变形的99.995%Al 300°C退火，大角度晶界的迁移率是小角晶界的19~25倍。



晶界的迁移率与取向差可能的关系(分三区域)

## 简单的理论分析

曲率半径为 $R$ 的晶界所受的压力 $p=2\gamma_b/R$ ，晶界迁移速度为

$$v_b = M \frac{2g_b}{R} \text{ 代入小角晶界能公式 } v_b = \frac{2ME_0q}{R}(A - \ln q) = \frac{2c_1 M G b q}{R}$$

$c_1 = (A - \ln q) / 4\pi(1 - \nu)$ ，近似看作常数。

(i) 当取向差很小时

晶界中位错距离大，单个位错的行为起主要作用。

单位长度曲率半径为 $R$ 的位错所受向心力 $F$ 为 $Gb^2/2R$ 。

若 $F$ 作为攀移力，当忽略过饱和空位并且 $Fb^2 \ll kT$ 的时

，位错攀移速度 $V_d$ 为

$$v_d = D_s c_j \frac{F b^2}{kT}$$

代入 $F$ 得

$$v_d = \frac{D_s c_j G b^4}{2kT} \frac{1}{R}$$

因各位错是独立的，所以晶界迁移速度 $V_b$ 和位错迁移速度 $V_d$ 相同，

$$v_b = \frac{2c_1 M G b q}{R} = \frac{D_s c_j G b^4}{2kT} \frac{1}{R}$$



$$M = \frac{D_s c_j b^3}{4c_1 k T q}$$

得出反比关系

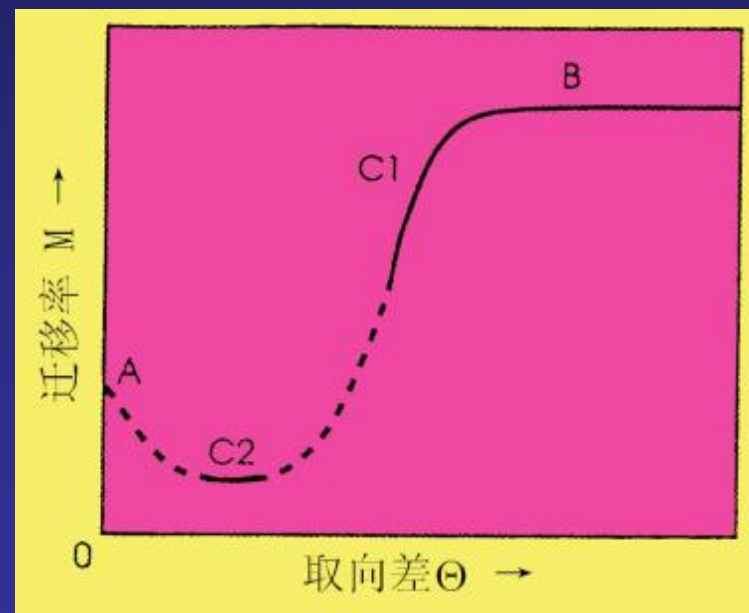
(ii) 取向差很大 ( $q > 15^\circ \sim 20^\circ$ ) 时。

晶界位错核心重叠，原子跨过晶界的跳跃是晶界移动的控制机制。这时  $M$  与  $q$  无关。

$$v = \frac{b^2 D_b}{kT} p$$

(iii) 取向差为中等时。

该阶段的控制机制还不很清楚，一般认为存在2相反因素：  
一是使  $M$  随  $\theta$  减小的因素；  
另一是因  $q$  增大时位错间距即空位源到阱的距离减小使位错攀移速度增加，从而使  $M$  随  $\theta$  增加而增加。后一种情况占主要地位的取向差大约在  $10^\circ \sim 20^\circ$  范围，对应  $C_1$  段。



# •大角度晶界的迁移率

大角晶界迁移涉及跨过界面的扩散过程，它的迁移率与温度、晶界结构(晶界取向差、晶界位置)、杂质有关。

## 1) 温度的影响

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$M_0$ : 常数;

$Q$ : 晶界迁移的表观激活能

对高纯度 $Q$ 和晶界扩散激活能相当。  
在很高的温度下，激活能降低。

激活能降低可能的两方面原因：

一是晶界结构特别是特殊大角度晶界结构在高温时变得比较无序；二是高温时可能改变晶界迁移的机制。

晶界取向差对晶界迁移率的影响和杂质浓度有密切关系。

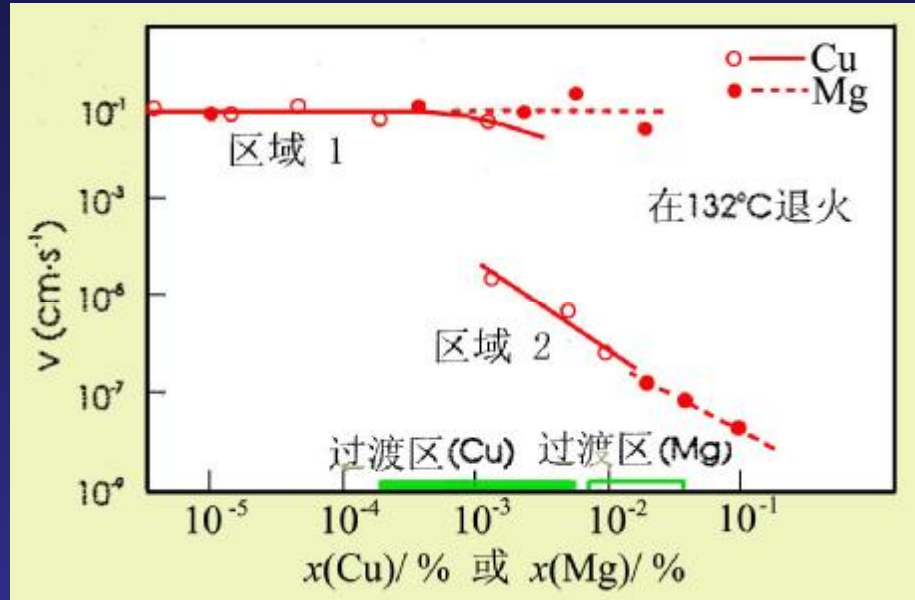
•高纯度的情况

表 7-2 快速迁移的晶界取向

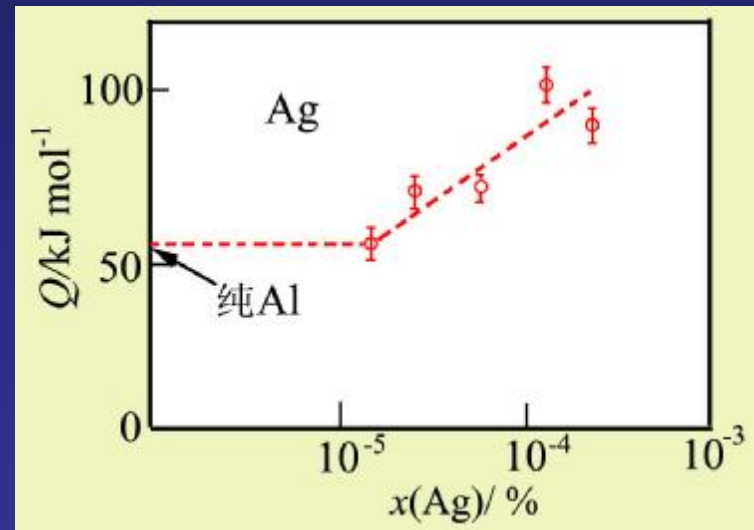
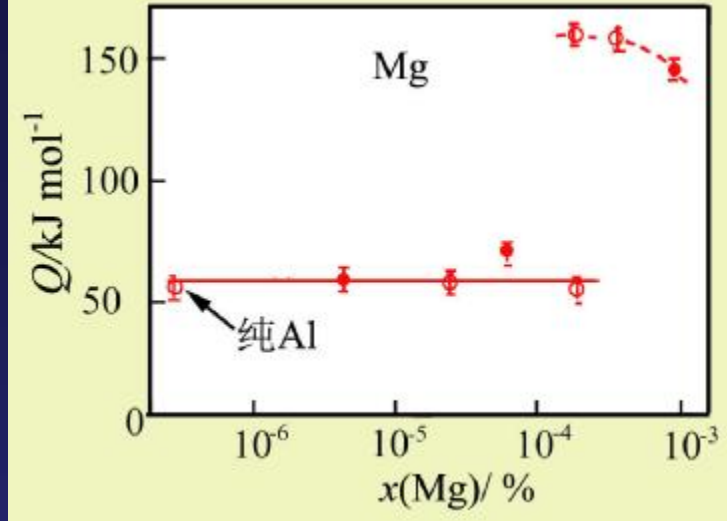
最近的相符关系		实验关系	金属	结构
S	转角(°) 轴	转角(°) 轴		
$\Sigma=7$	38.2 $\langle 111 \rangle$	35~45 $\langle 111 \rangle$	Al	f.c.c
		38 $\langle 111 \rangle$	Cu	f.c.c
		36~42 $\langle 111 \rangle$	Pb	f.c.c
$\Sigma=13a$	22.6 $\langle 100 \rangle$	23 $\langle 100 \rangle$	Al	f.c.c
		19 $\langle 100 \rangle$	Cu	f.c.c
$\Sigma=13b$	27.8 $\langle 111 \rangle$	30 $\langle 111 \rangle$	Cu	f.c.c
		30 $\langle 111 \rangle$	Ag	f.c.c
		20~30 $\langle 111 \rangle$	Nb	b.c.c
$\Sigma=13$	30 $\langle 0001 \rangle$	30 $\langle 0001 \rangle$	Zn	h.c.p
		30 $\langle 0001 \rangle$	Cd	h.c.p
$\Sigma=17$	28.1 $\langle 100 \rangle$	26~28 $\langle 100 \rangle$	Pb	f.c.c
		30 $\langle 100 \rangle$	Al	f.c.c
$\Sigma=19$	26.5 $\langle 110 \rangle$	27 $\langle 110 \rangle$	Fe-Si	b.c.c

与CSL晶界有关。但不是很严格；

# •杂质的影响



杂质铜、镁和银含量对变形铝再结晶晶粒长大速度及表观迁移激活能的影响

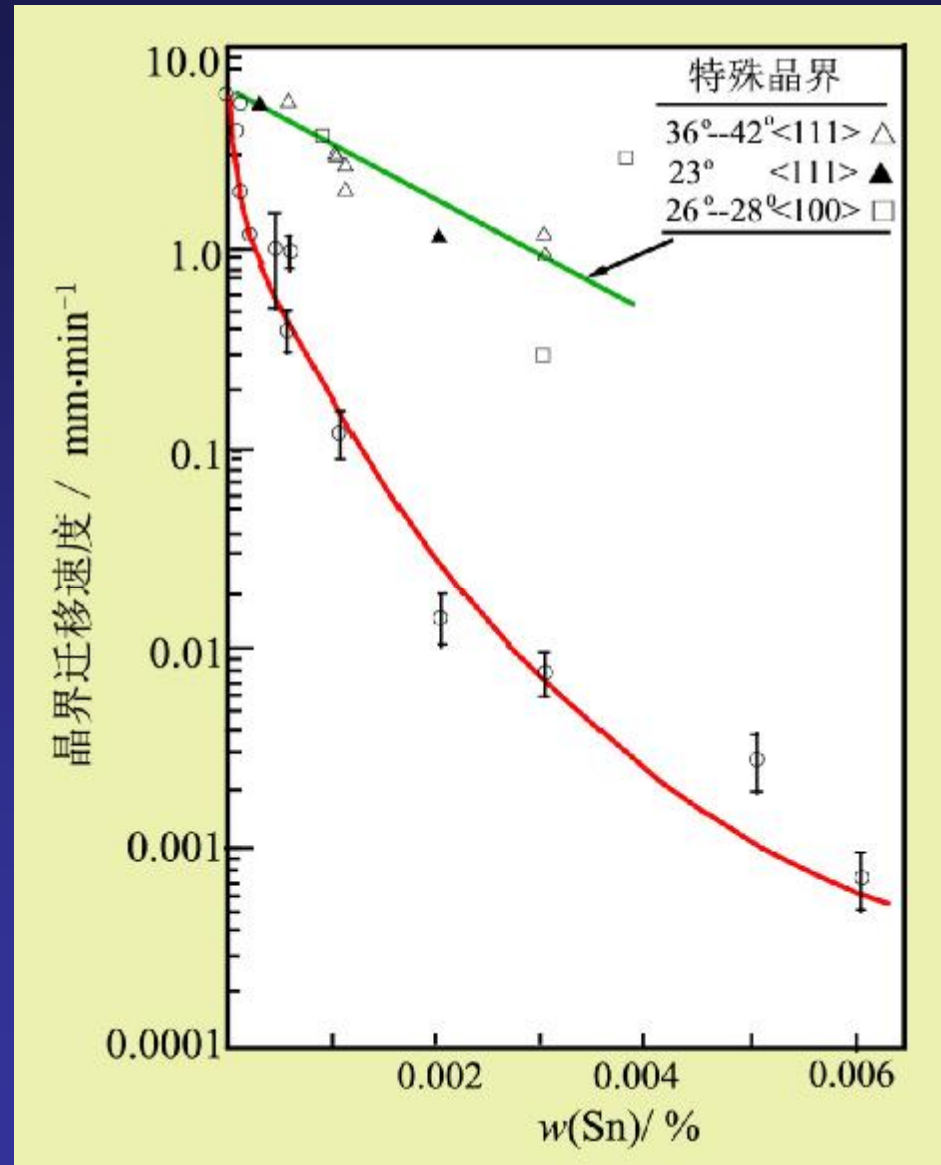


表明：有2个明显不同的区域。杂质浓度高时，杂质原子扩散是晶界迁移速度的控制因素，这时晶界迁移率低；杂质浓度低时，晶界迁移可摆脱杂质气氛，晶界迁移率高，并且与杂质浓度无关。

杂质在晶界偏聚的程度取决于晶界的结构。

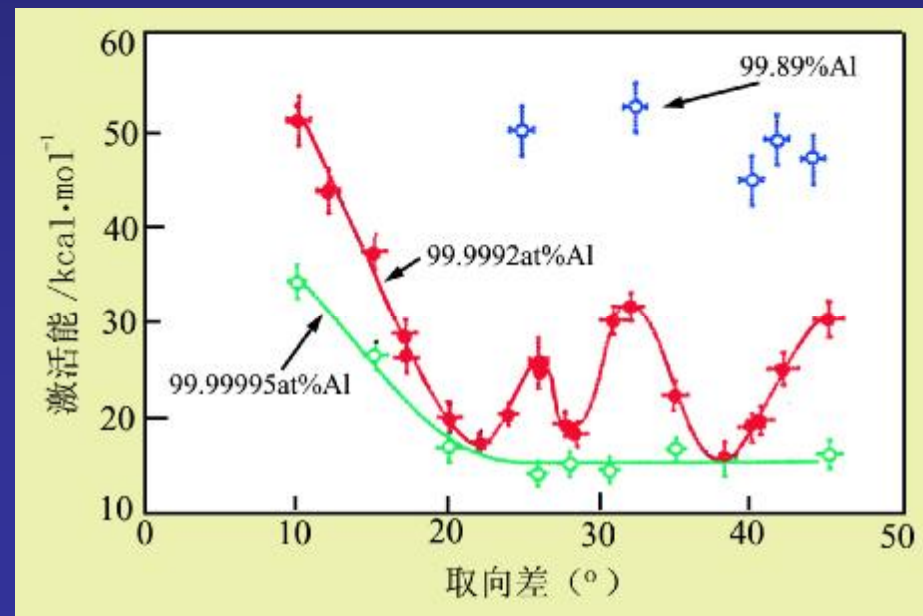
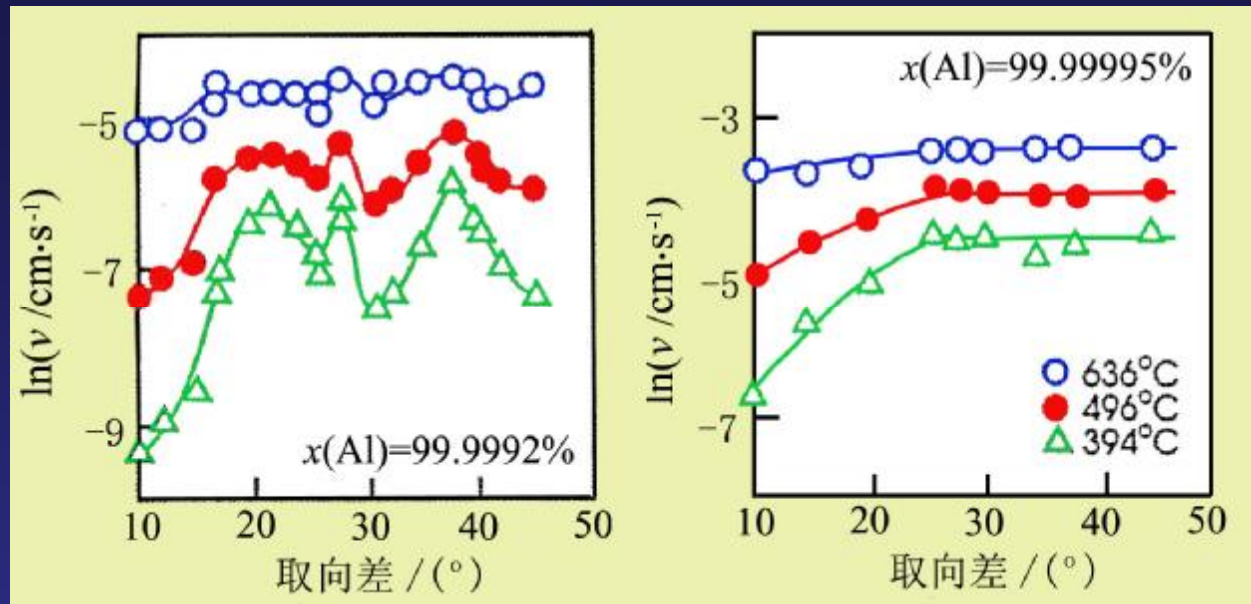
300°C，相同驱动力下，微量锡对区域提纯铅的晶界移动速度的影响。

特殊大角度晶界不像普通大角度晶界那样对杂质敏感。



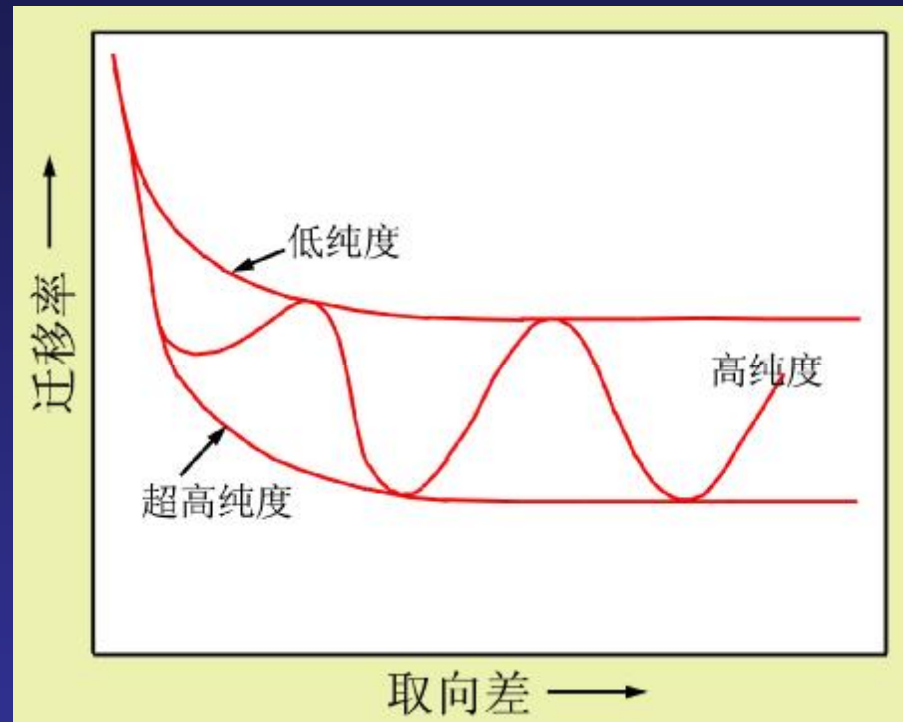


# 不同纯度的铝中的<100>倾转晶界的倾转角对晶界迁移速度及激活能的影响



大角度晶界迁移率与晶界取向差的关系来自杂质在晶界偏聚程度与晶界取向差的关系，它并不是晶界迁移率的禀性结构关系。

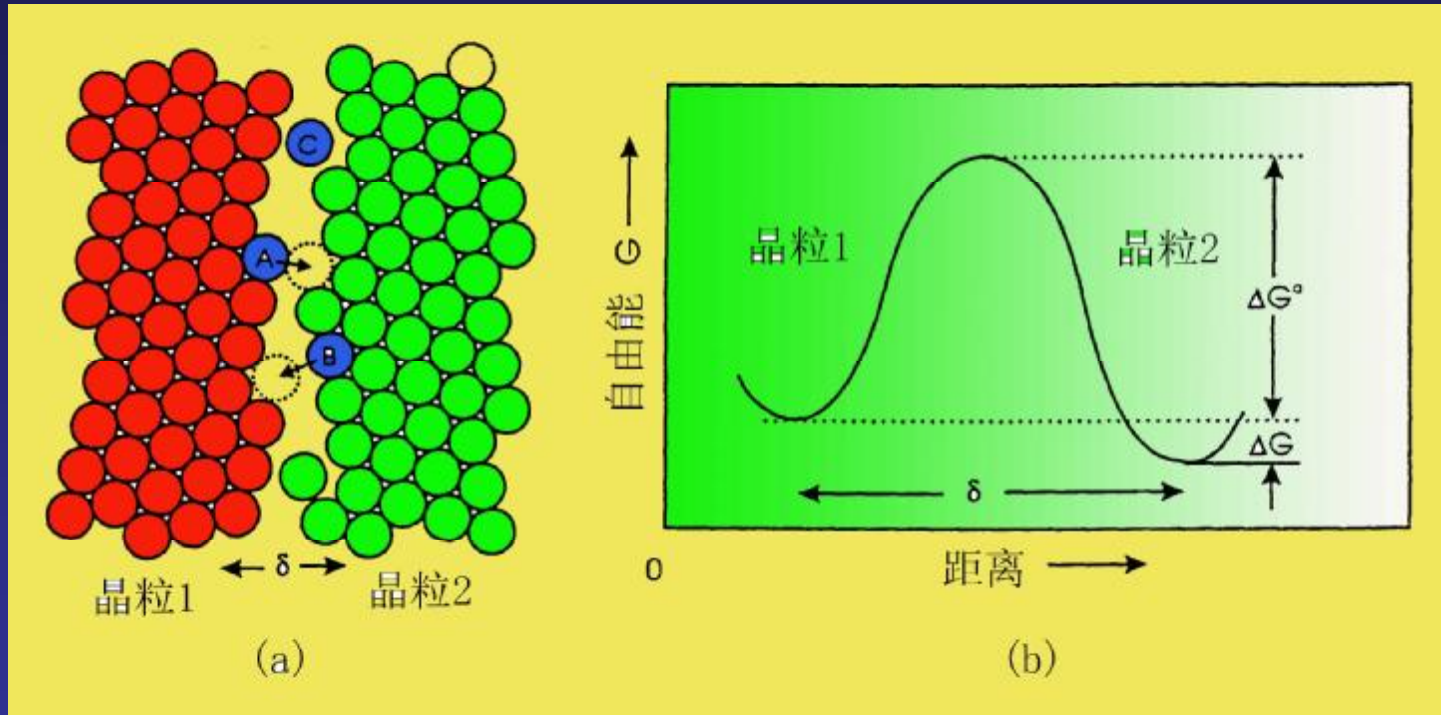
总结：不同纯度的晶界迁移率与晶界取向差的关系



低浓度时，大角晶界的迁移率也和晶界取向差无关。只在高纯度（非极高纯度）的浓度范围内，某些特殊大角度晶界才会有较大的迁移率。

# •纯金属大角度晶界迁移的理论分析

条件：晶界迁移基元过程是单个原子跳跃。



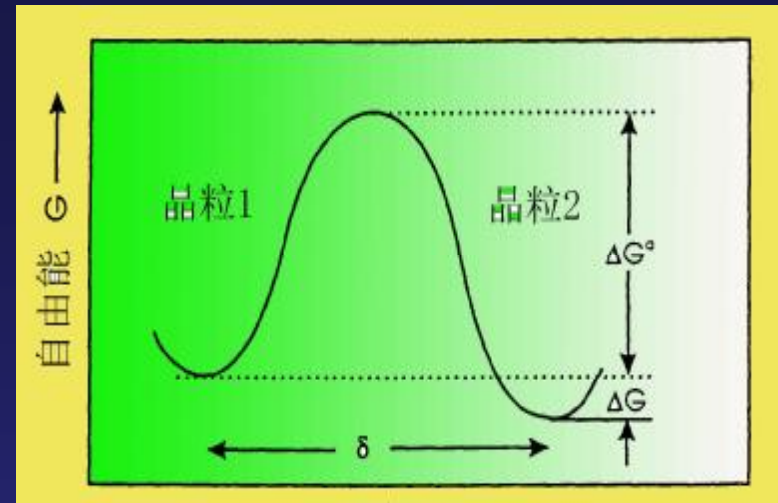
以原子跳跃方式实现的晶界迁移  
(a) 迁移机制； (b) 一个原子跨过晶界跳跃的自由能变化

1到2的原子流量  $A_j A_A n u \exp(-\frac{\Delta G_m}{kT})$

2到1的流量  $A_j A_A n u \exp(-\frac{\Delta G_m + \Delta G}{kT})$

1到2的净流量

$$J = A_j A_A n u \exp(-\frac{\Delta G_m}{kT}) [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{kT})]$$



晶界迁移速度  $v = J \frac{b}{n} = A_j A_A b u \exp(-\frac{\Delta G_m}{kT}) [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{kT})]$

一般  $\Delta G \ll kT$ , 展开

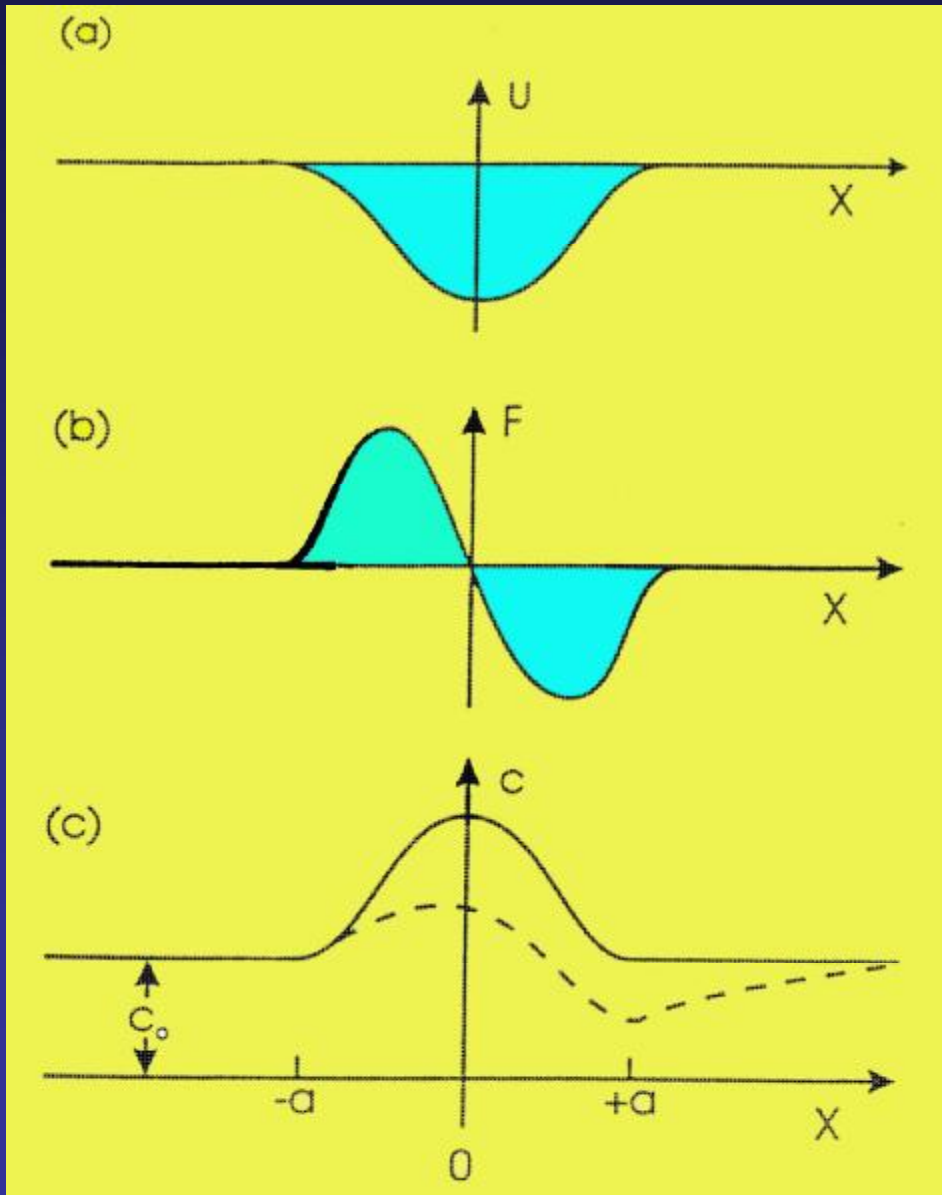
$$v = A_j A_A b u \exp(-\frac{\Delta G_m}{kT}) \frac{\Delta G}{kT}$$

晶界迁移驱动压力为  $p$ ,  
则  $\Delta G = p V_a \approx p b^3$ , 晶界迁移速度则为

$$v = \frac{A_j A_A b^4 u}{kT} P \exp(-\frac{\Delta G_m}{kT})$$

晶界迁移率  $M = b^2 D_b / kT$  ;  
 $A_j A_A b^2 v \exp(-\Delta G_m / kT) \approx D_b$  (晶界), 则

$$v = \frac{b^2 D_b}{kT} p$$



## 溶质与晶界交互作用示意图

(a) 溶质原子在晶内与在晶界的能量差  $\Delta G(x)$ ;

(b) 溶质原子与晶界间的交互作用力  $F(x)$ ;

(c) 晶界附近溶质浓度分布，  
 实线：静态晶界，  
 虚线：晶界从左向右移动的情况。

•晶界驱动压力与晶界移动速度间有如下关系

$$p = \frac{v}{M} + \frac{aC_0v}{1+aa'v^2}$$

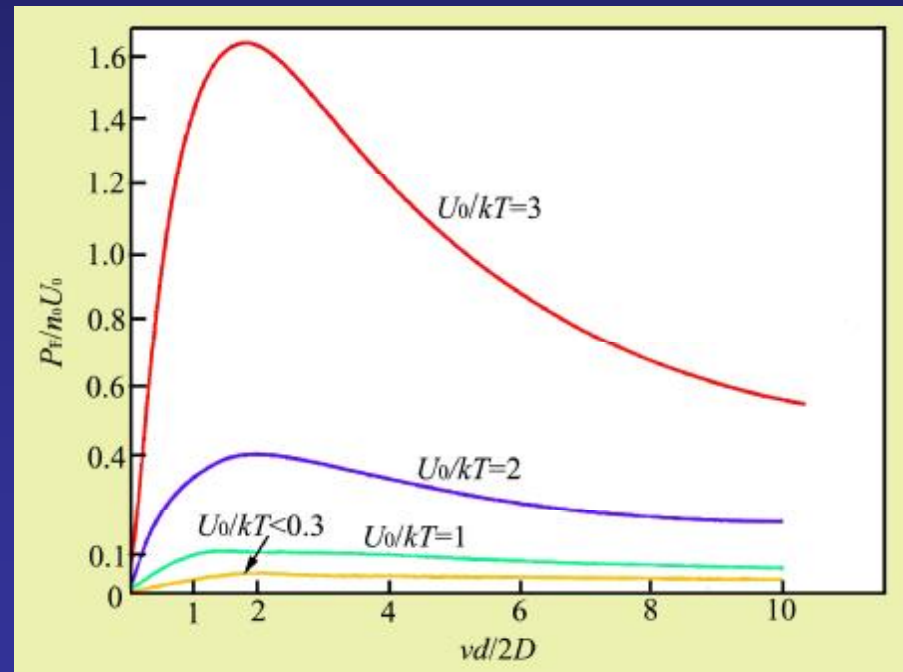
$$p = \frac{v}{M} + aC_0v$$

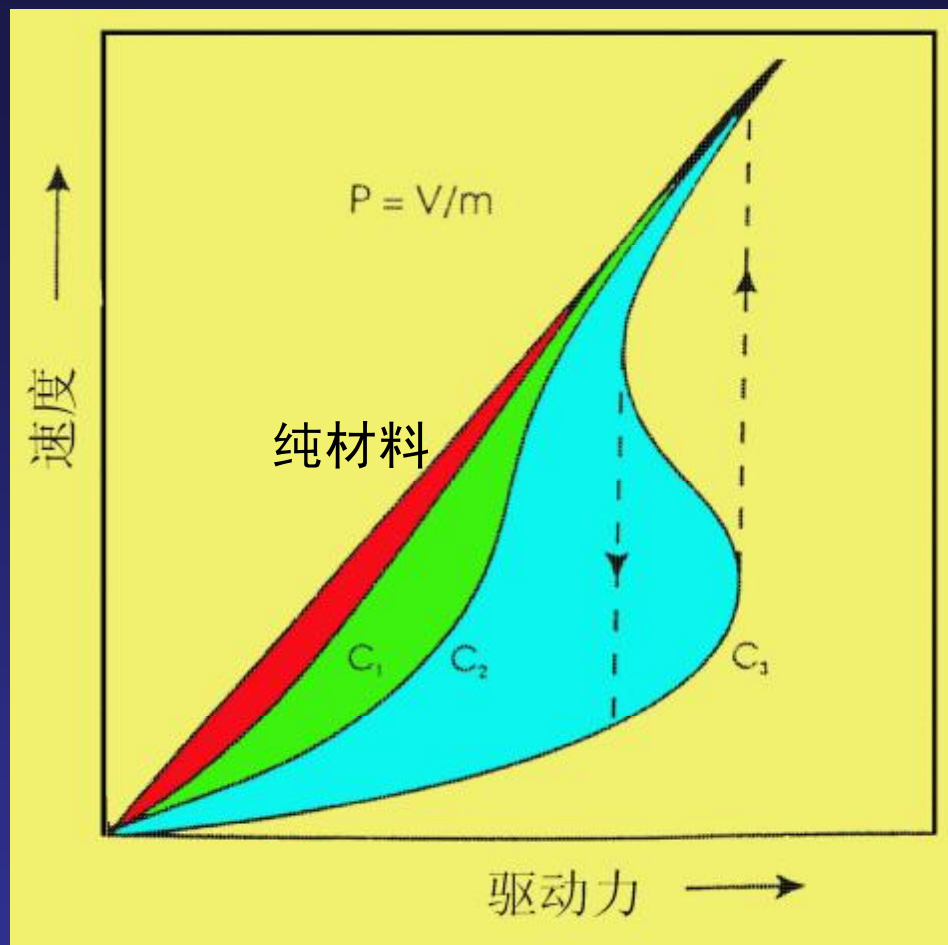
V很低时,  $aa'v^2 \ll 1$

$$p = \frac{v}{M} + \frac{C_0}{a'v}$$

V很高时,  $aa'v^2 \gg 1$

按此模型推测, 晶界移动大于某一速度时, 溶质对晶界的拖曳力最大, 如图。温度的影响: 温度升高, 减弱溶质对晶界拖曳作用, 因溶质在晶界偏聚减弱。

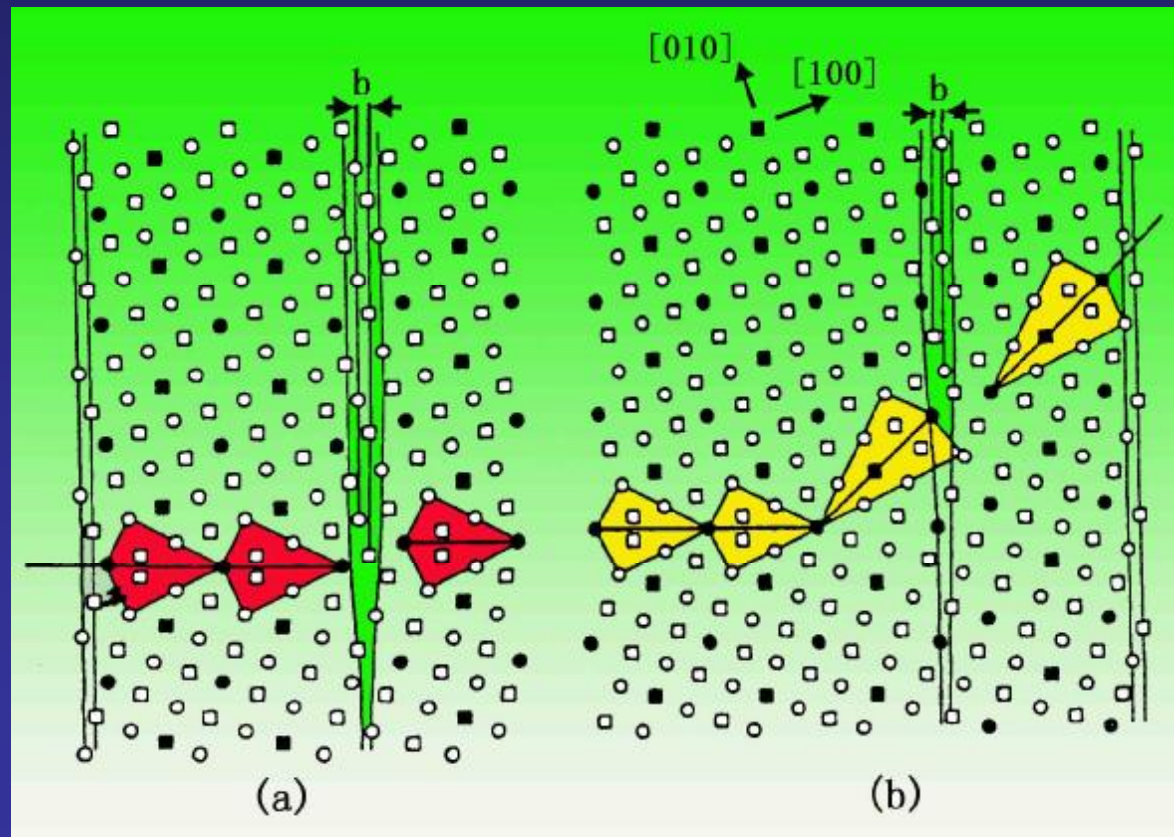




不同溶质浓度  
下 ( $C_3 > C_2 > C_1$ )  
驱动力与晶界移动  
速度间的关系

综合溶质原子对晶界拖曳的讨论，溶质浓度低时，曲线偏离纯材料的直线。溶质浓度很高时，曲线出现S状，并且是不连续变化的（虚线）。

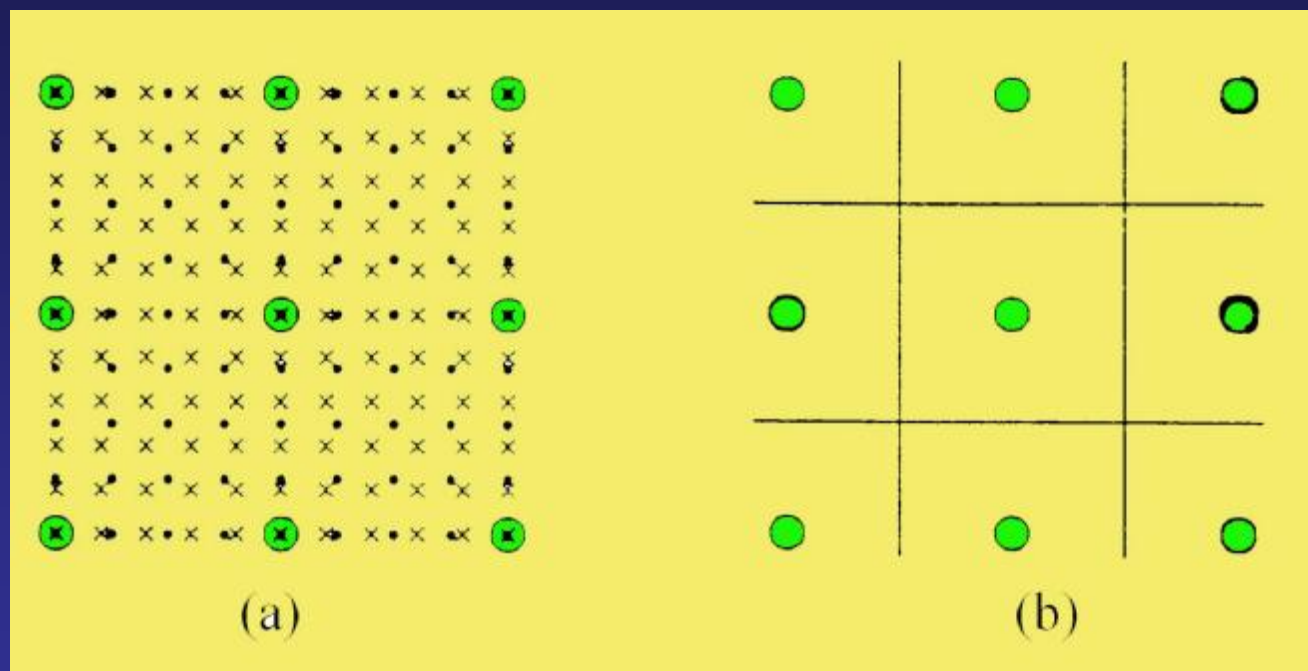
晶界台阶与晶界位错的关系，晶界位错核心就存在台阶。如图fcc中接近 $\Sigma=5$ 的晶界中有晶界位错，柏氏矢量为 $1/10\langle 310 \rangle$ 。晶界台阶的高度取决于位错的柏氏矢量、晶界面的晶体学关系。a中晶界位错的柏氏矢量和晶界平行，位错可在晶界滑移移动；b中晶界位错的柏氏矢量和晶界斜交，位错在晶界移动需要联合滑移和攀移。





## 7.3 相界面

用类似晶界的几何描述来讨论：CSL/O-点阵模型



2点阵常数不同取向相同的简单立方点阵

(a) 经均匀膨胀形成O点阵， $\bullet$ 和 $\times$ 分别代表两个点阵的阵点。 $\times$ 和 $\bullet$ 重叠的点是CSL也是O点阵；(b) 表示O阵点之间中线是物理位错线

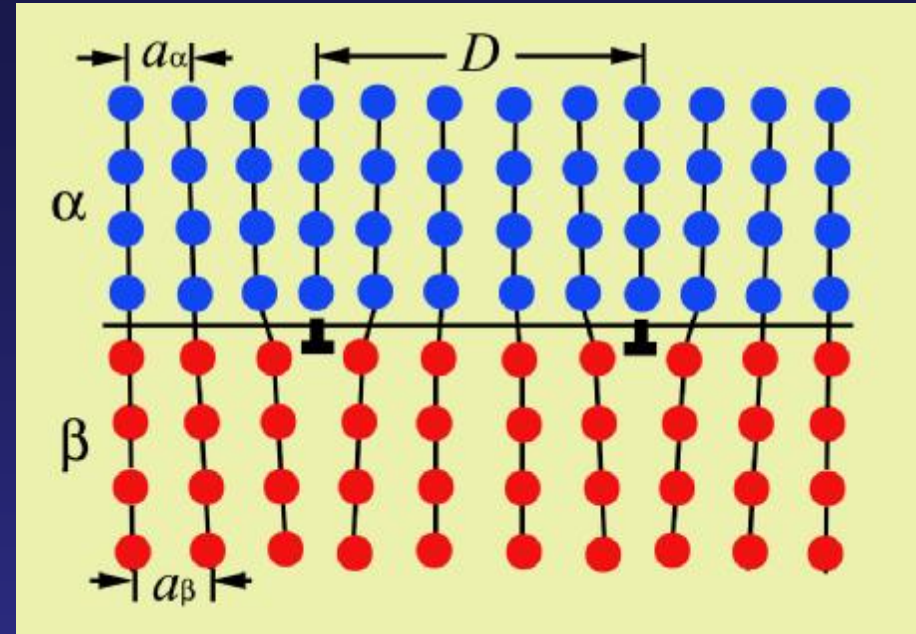
对这种简单情况，在界面两侧点阵的错配度 $d$ 为

错配度

$$d = \frac{a_b - a_a}{(a_a + a_b)/2}$$

错配位错间距

$$D = \frac{b}{d} = \frac{(a_a + a_b)^2}{4(a_a - a_b)}$$

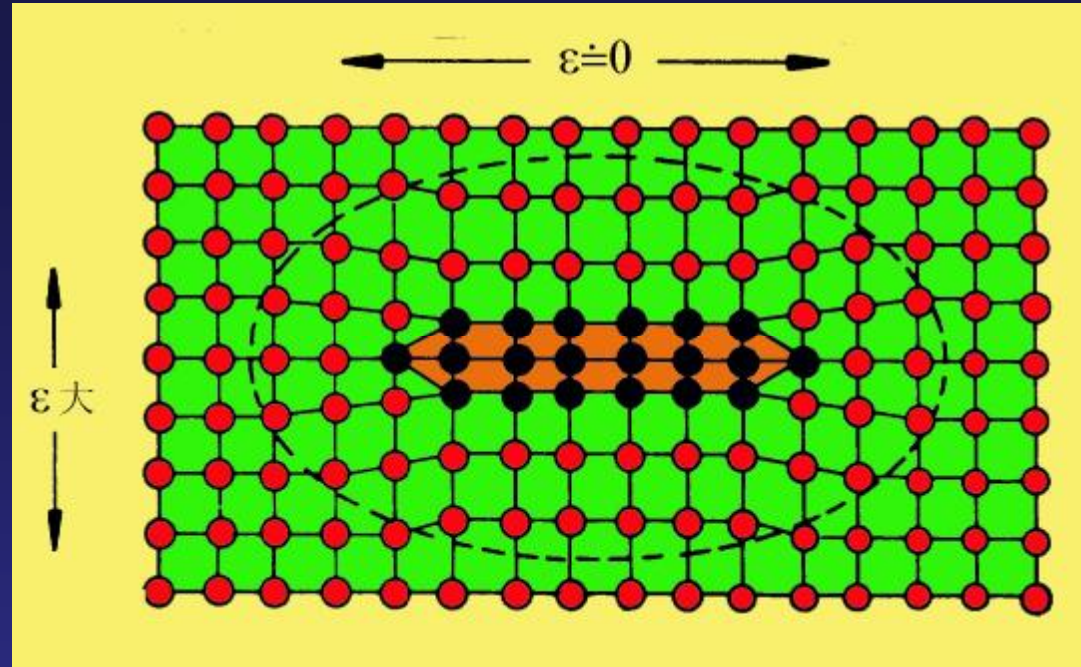


界面上的错配位错示意图

这些错配由界面上错配位错容纳，它的柏氏矢量 $b=(a_a+a_b)/2$ 。

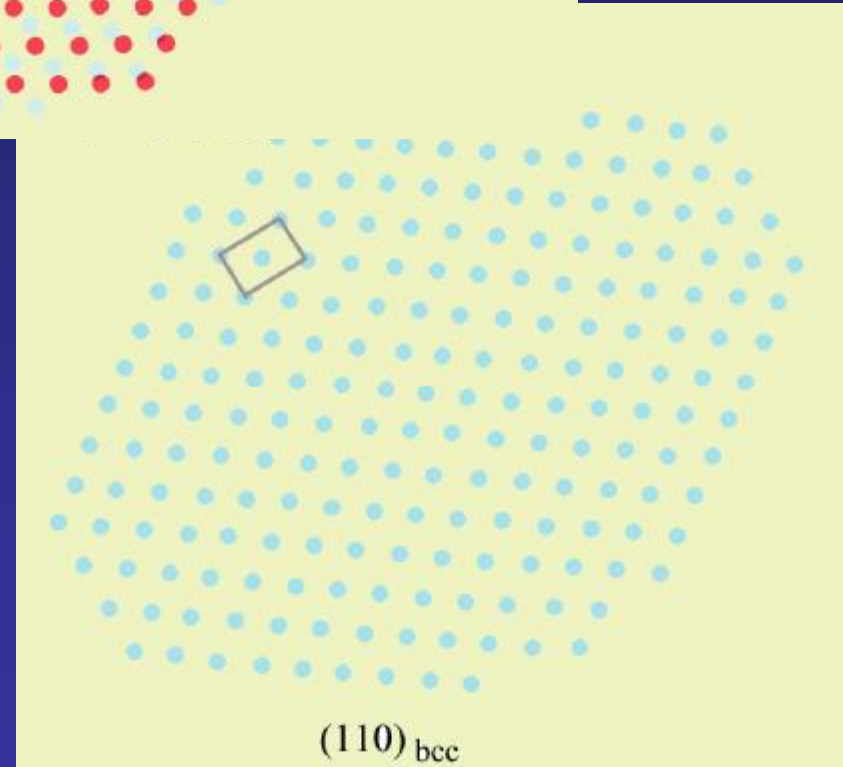
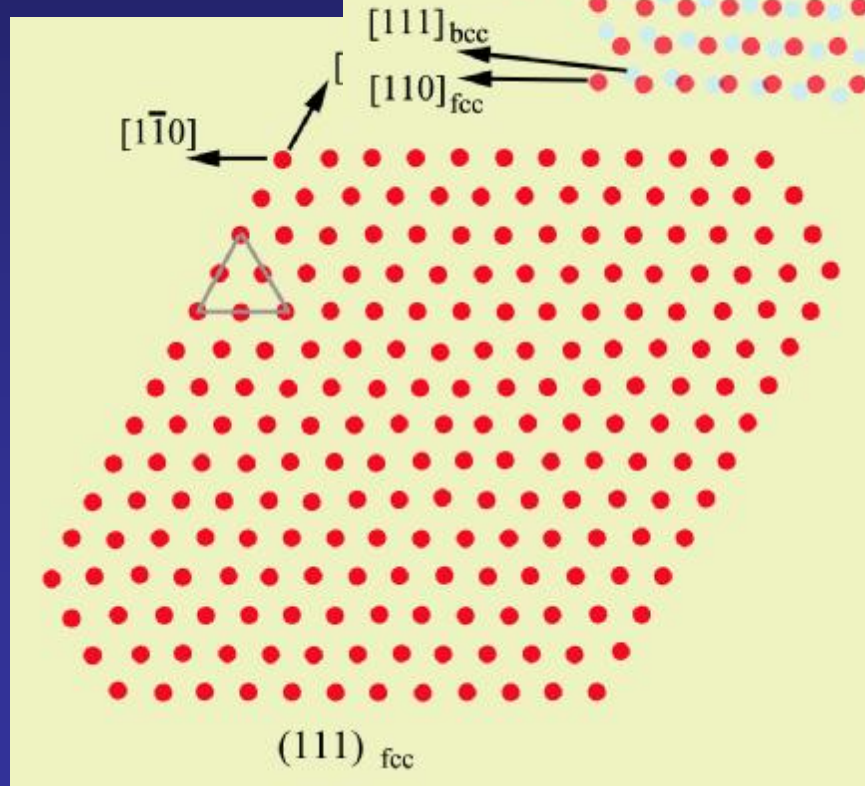
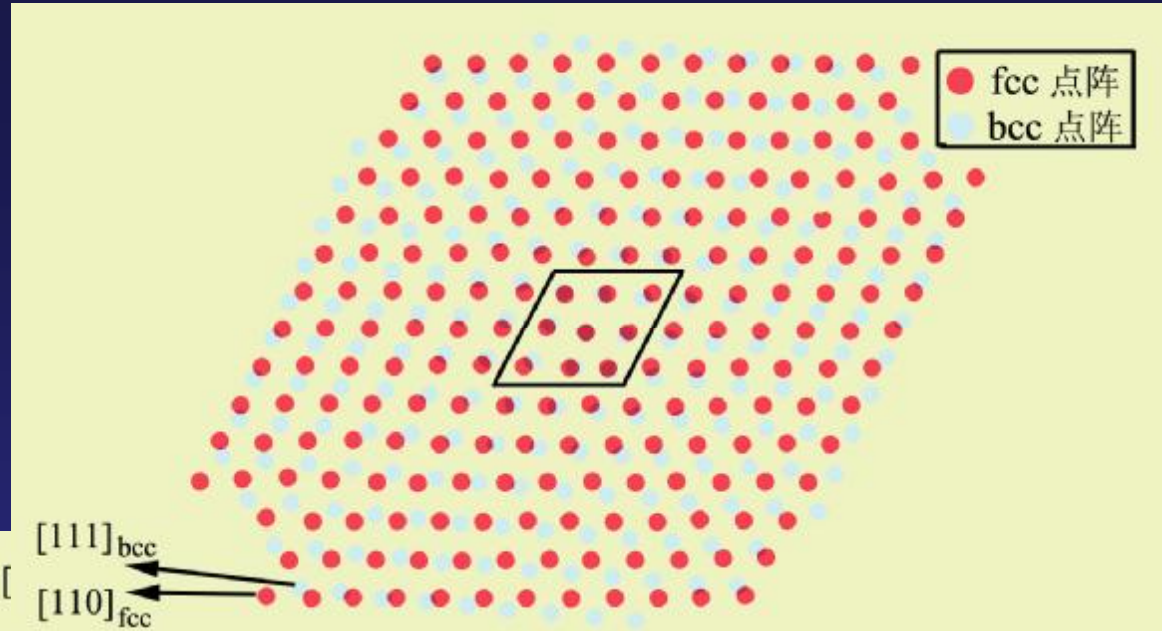
相界面类型:

- 共格;
- 半共格;
- 非共格;

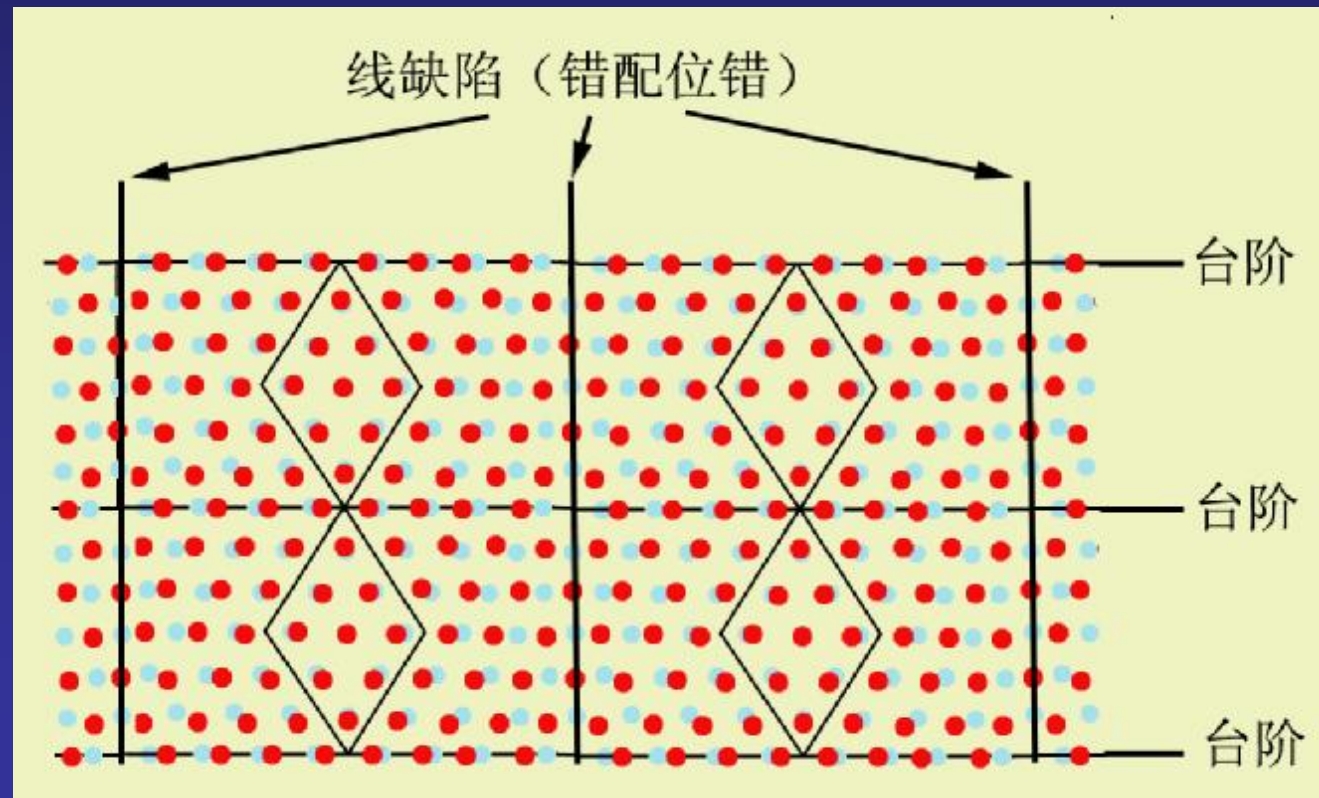


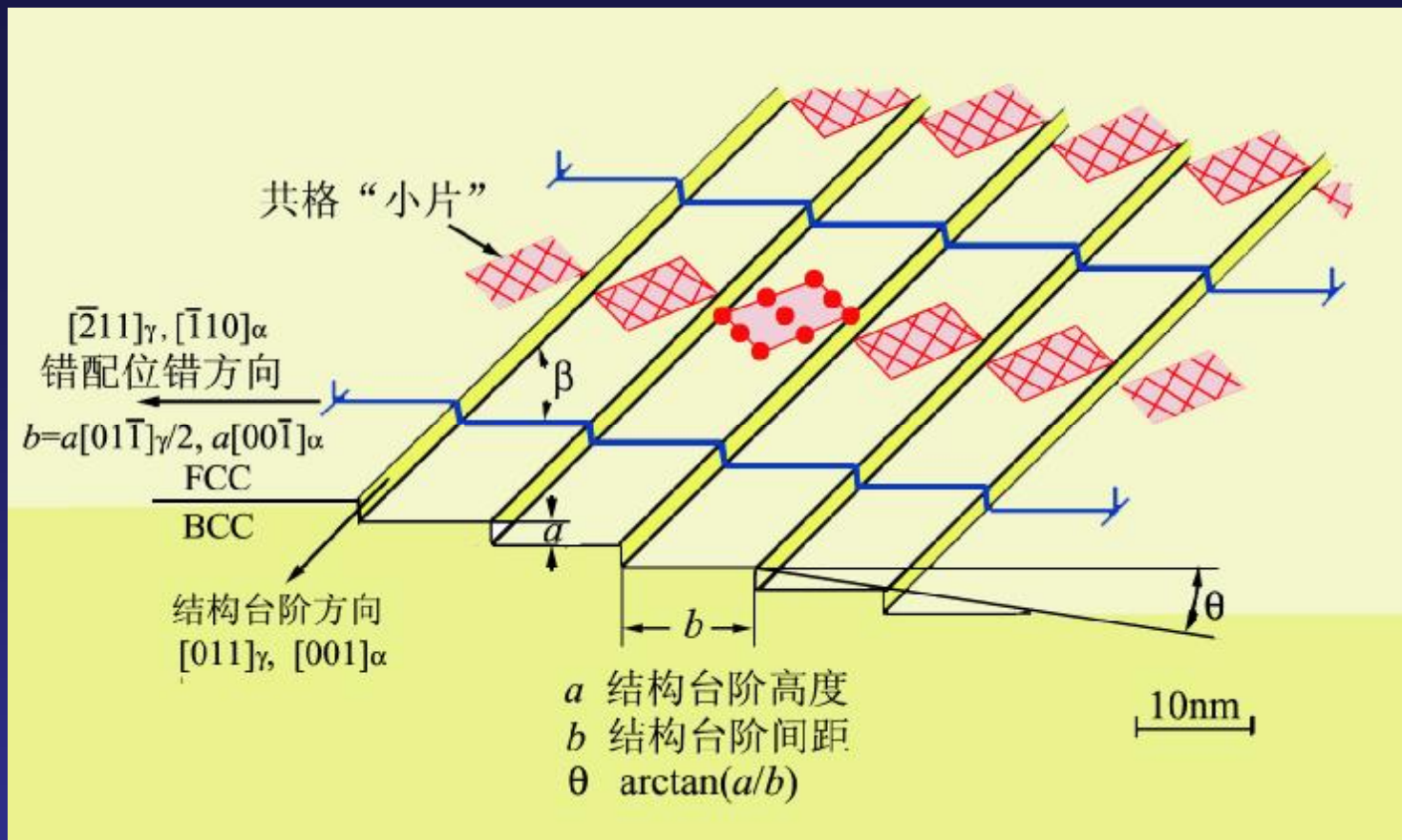
在fcc/bcc两相合金系中，两相间的取向关系一般为 $\{111\}_{fcc} \parallel \{110\}_{bcc}$ ，例如对于钢中奥氏体 (f.c.c) 和铁素体 (b.c.c.) 的情况，这2个平面间的错配度 $d \approx 0.025$ ，相应的柏氏矢量 $b = 0.2\text{nm}$ ，所以界面上位错间的距离约为8nm。下面我们仔细观察一下 $\{111\}_{fcc} \parallel \{110\}_{bcc}$ 界面。

只有约  
8%的原  
子处于  
近似共  
格的位  
置上



界面上插入与界面垂直的单原子厚的结构小台阶(间距为0.3nm), 在每一台阶的顶面上通过原子位置的局部调整生成许多共格小块, 使整个界面上的共格程度增加至25%, 在结构台阶的顶面上2个共格小块之间用错配位错来容纳这个区域内的错配, 使界面的共格程度又进一步提高至32%。结构台阶使得界面偏离原共格平面, 偏离角度 $q$ 随两相的点阵常数比和位向关系而变化。例如含Si的低碳钢中f.c.c与b.c.c的这种界面,  $q$ 角在 $9\sim 18^\circ$ 之间。



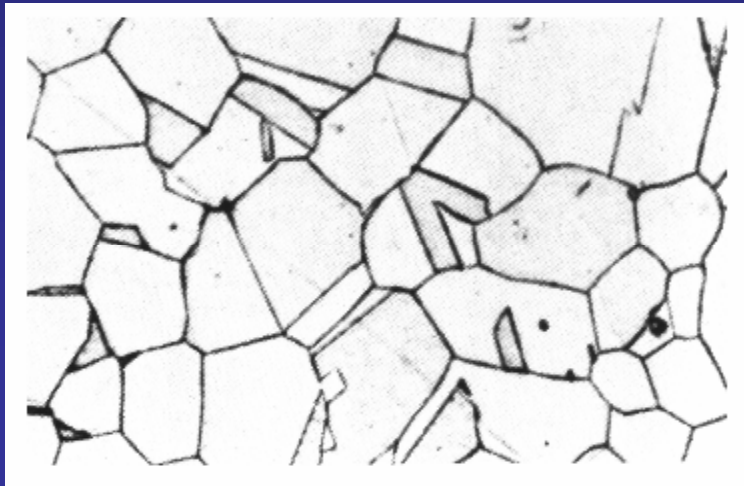


这类界面的结构特征是固定的，不能离开界面。所以，这类界面是不可能移动的，只能通过形成成长台阶和这些台阶的侧向移动来完成界面的法向移动，即由台阶机制来完成界面移动。成长台阶和结构台阶无论在几何尺寸、共格程度、可动性等方面都不相同的。

## 7.4 多晶体和多相材料中的组织平衡

- 晶界向平衡状态过渡的原因：  
高能区；热力学角度：晶/相界减少到极小（单晶）。  
动力学考虑：产生亚平衡。
- 晶/相界能对控制显微组织形貌的重要作用。例子

### 7.4.1 多晶体中的平衡形貌



Mo-Ni-Fe

- 平衡时界面特征：

2晶粒	→	1晶面
3晶面		1晶棱
4晶粒		1角隅

## 平衡时界面张力与夹角的关系

界面能和界面位置有关。界面会承受指向低能位置的力。若晶界的一端固定，另一端单位面积界面就会受  $\gamma g/a$  的力。晶粒棱在 O 点位置时单位长度棱长系统的能量  $G_0$ ：

$$G_0 = g_{23} \overline{Oa} + g_{31} \overline{Ob} + g_{12} \overline{Od}$$

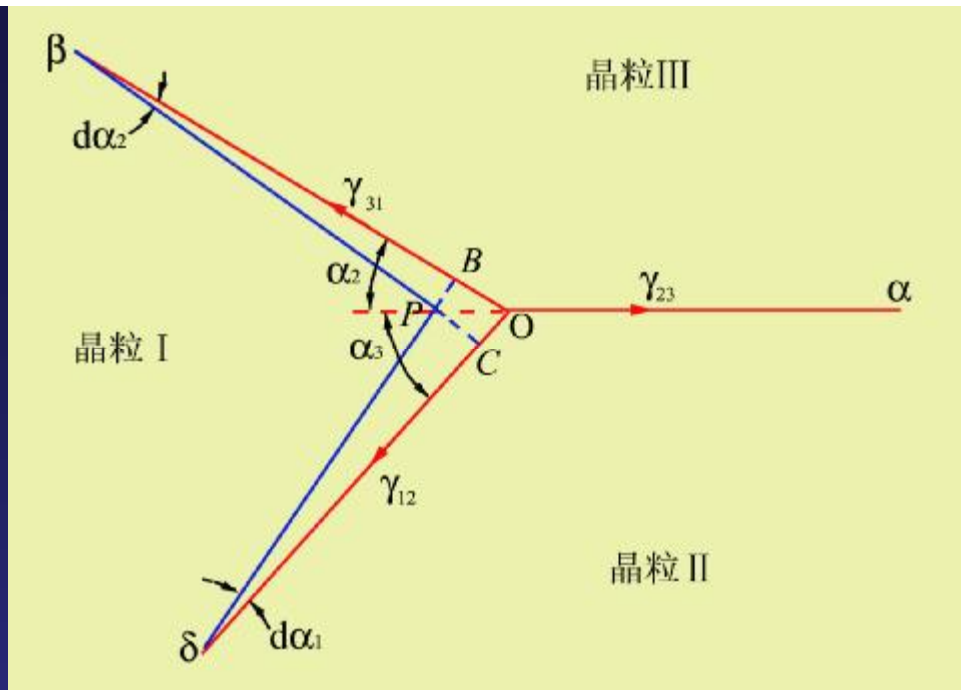
棱的位置从 O 点作无穷小位移到 P 点，这时系统的能量  $G_p$  为

$$G_p = g_{23} \overline{Pa} + (g_{31} + \frac{\gamma g_{31}}{a_2} da_2) \overline{Pb} + (g_{12} + \frac{\gamma g_{12}}{a_3} da_3) \overline{Pd}$$

晶粒棱移动前后系统能量的变化  $\Delta G$  为

$$\Delta G = g_{23} (\overline{Pa} - \overline{Oa}) + g_{31} (\overline{Pb} - \overline{Ob}) + \overline{Pb} \frac{\gamma g_{31}}{a_2} da_2 + g_{12} (\overline{Pd} - \overline{Od}) + \overline{Pd} \frac{\gamma g_{12}}{a_3} da_3$$

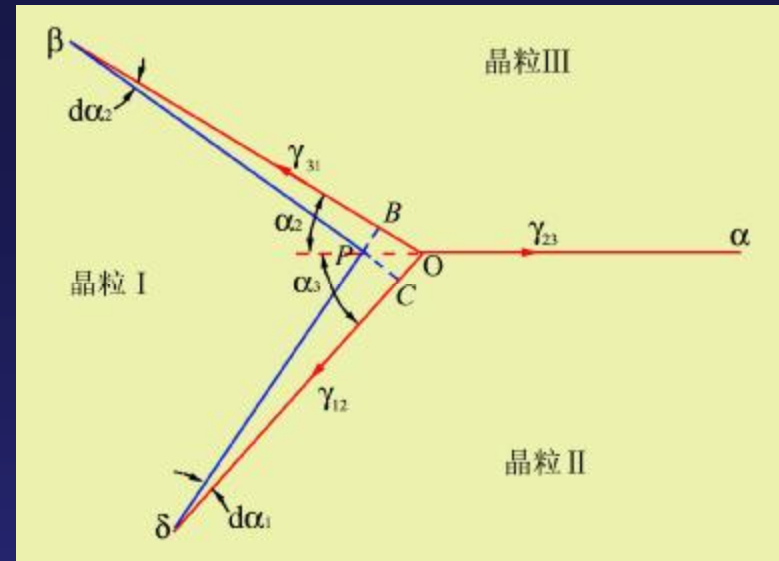
因为位移  $\overline{OP}$  是无穷小，可有如下关系





$$\left. \begin{aligned} \overline{Pb} - \overline{Ob} &\approx -\overline{OB} = -\overline{OP} \cos a_2 \\ \overline{Pd} - \overline{Od} &\approx -\overline{OC} = -\overline{OP} \cos a_3 \\ \overline{PB} &\approx \overline{Pb} a_2 = \overline{OP} \sin a_2 \\ \overline{PC} &\approx \overline{Pd} a_3 = \overline{OP} \sin a_3 \end{aligned} \right\}$$

考虑这些关系以及考虑到平衡时 $\Delta G=0$ ，得



$$g_{23} - g_{31} \cos a_2 - g_{12} \cos a_3 + \frac{\gamma_{g_{31}}}{\gamma_{a_2}} \sin a_2 + \frac{\gamma_{g_{12}}}{\gamma_{a_3}} \sin a_3 = 0$$

一般的大角度晶界（非特殊晶界）的晶界能与晶界的位置关系不大，即 $\gamma/g/\gamma a \approx 0$ ，上式变成

$$g_{23} - g_{31} \cos a_2 - g_{12} \cos a_3 = 0$$

平衡时，界面张力与界面间的夹角的关系还有另一种表达方法

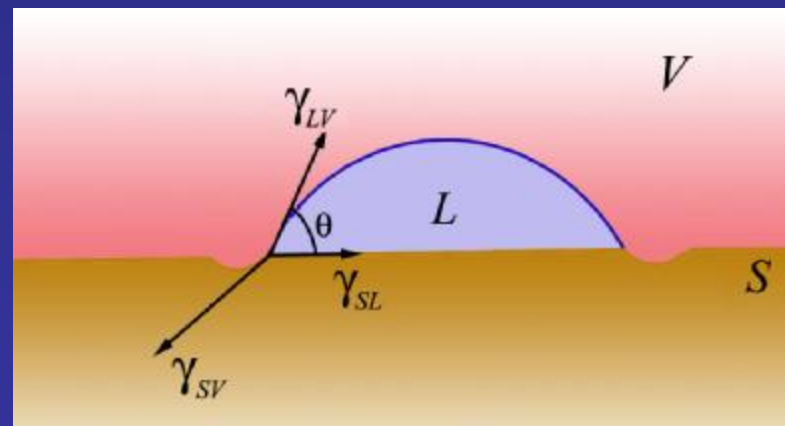
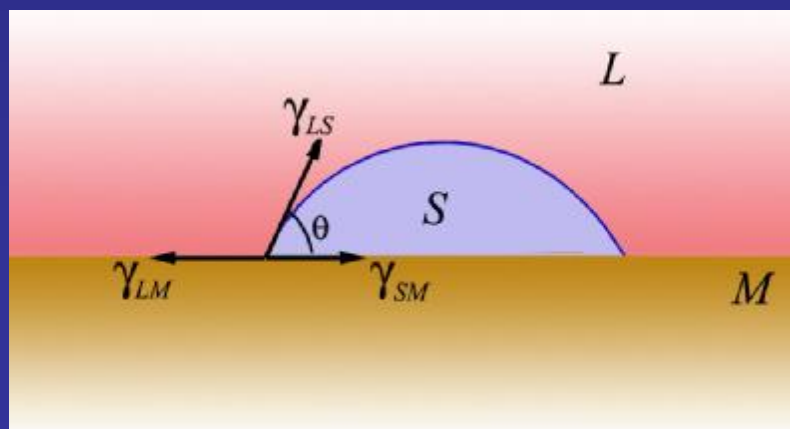
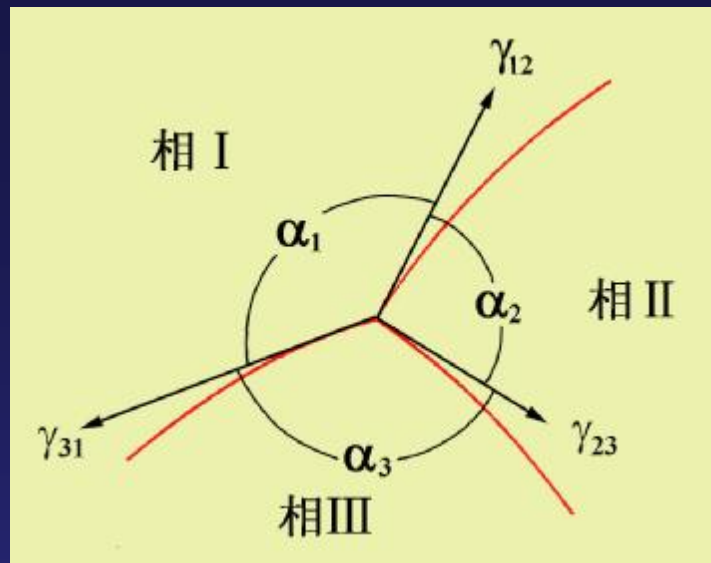
$$\frac{g_{12}}{\sin a_3} = \frac{g_{23}}{\sin a_1} = \frac{g_{31}}{\sin a_2}$$

回顾讨论结晶的非均匀形核时的平衡式子和现在的是不同的。其平衡式是

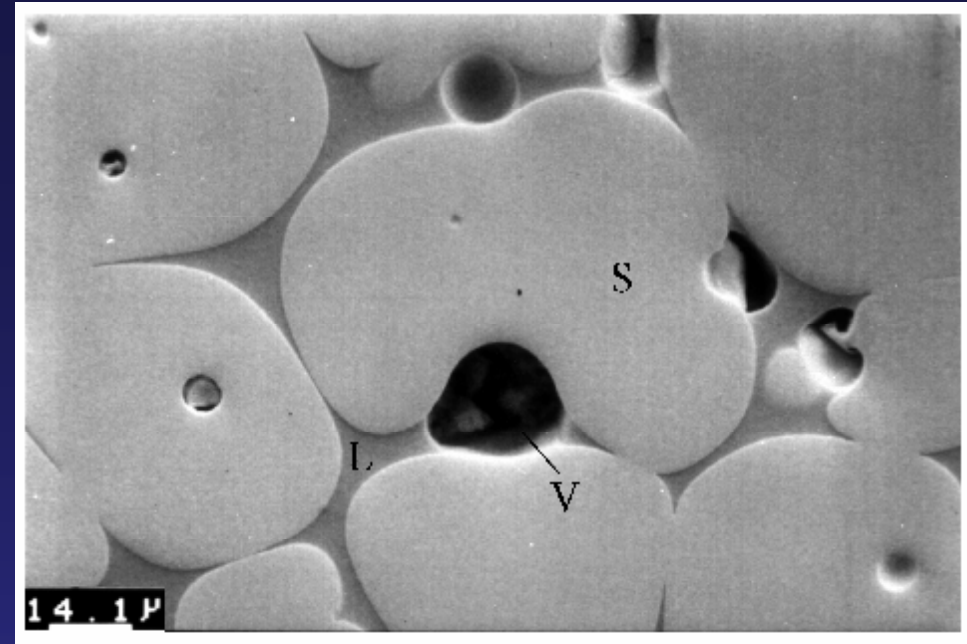
$$g_{LM} = g_{LS} \cos q + g_{SM}$$

注意到 $g_{LS}$ 在垂直模壁方向的分量没有得到平衡。为了在各相相交的棱上获得平衡，**模壁不能保持平面而应该出现凹坑**。在太空实验室作的实验（几乎没有重力的作用）证明了这一点。

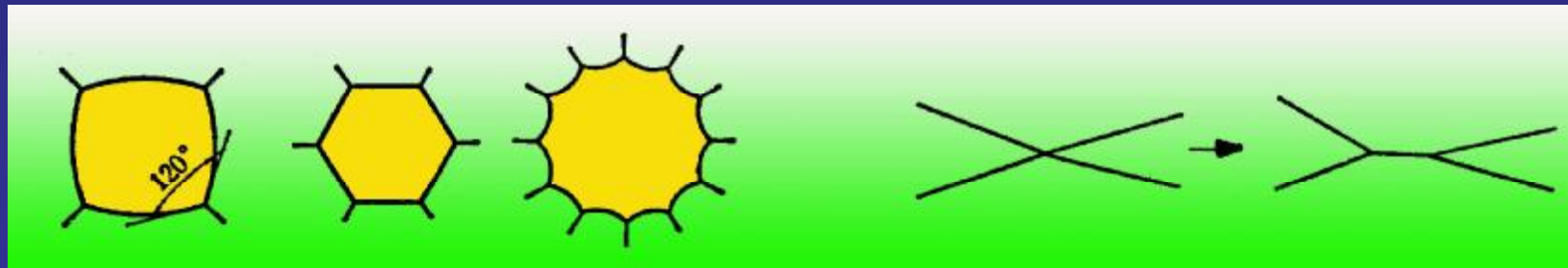
在几乎没有重力的作用下的L、S、V平衡的示意图



$w(\text{Ni})=3\%$ 的W-Ni合金在太空实验室液相烧结所得的扫描电镜照片，从照片中可以看到在固相S、液相L与气相V的接触棱上，固相是下凹的。



### •界面曲率对晶粒边数的影响



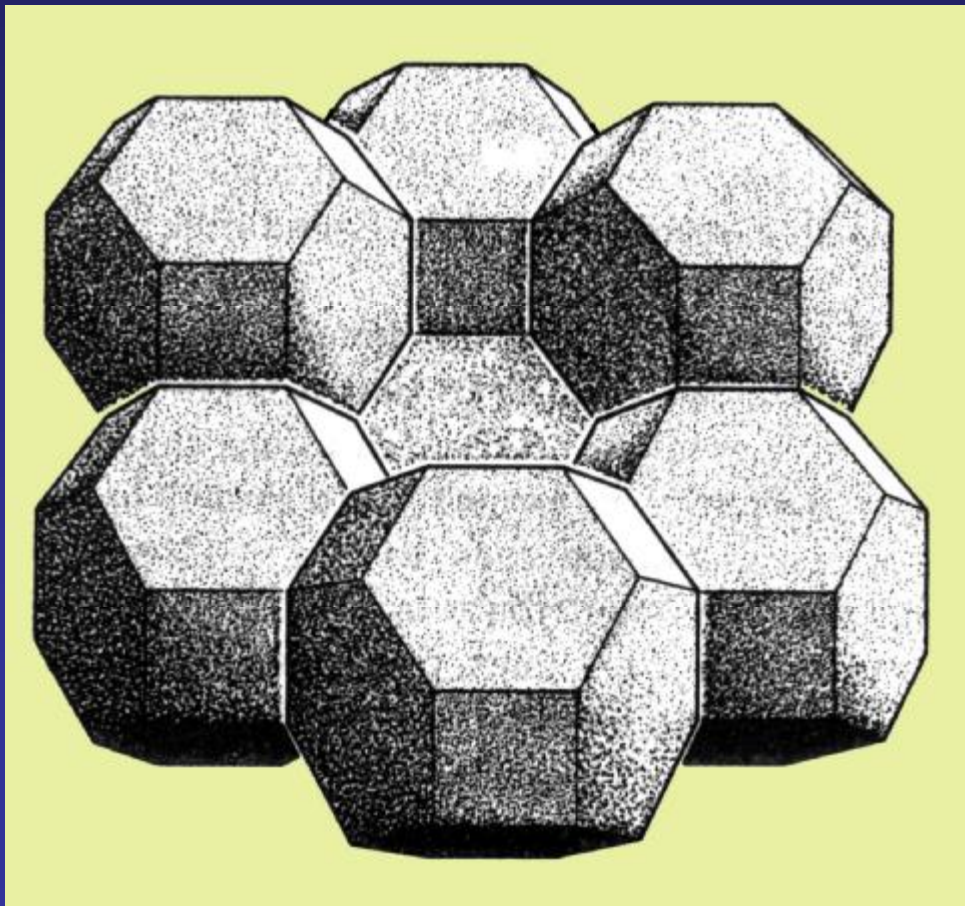
界面曲度随晶粒边数不同而变化

凹面方向的不同以维持力的平衡

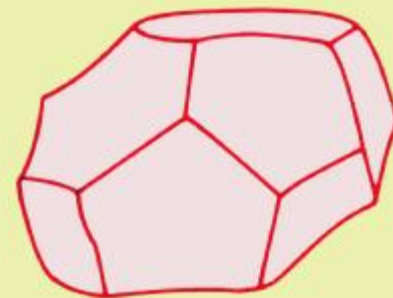
四棱结点分解为2个三棱结点

单相多晶体平衡时，在4个晶棱相交的角隅上两两晶棱间的交角应是 $109.5^\circ$ 。最接近满足平衡条件并可以填满空间要求的规则14面体，但棱之间不具有完全正确的角度。

把规则14面体作一些改动使得各棱之间的夹角都等于 $109.5^\circ$ ，这时，它的面和棱都必须有一些弯曲， $\alpha$ 和 $\beta$ 14面体，由它们堆垛可以填满空间又满足平衡条件。



$\alpha$ -14 面体



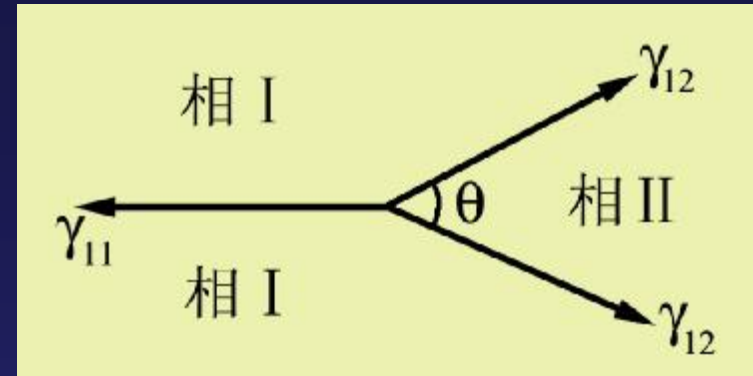
$\beta$ -14 面体

## 7.4.2 (不同)相(之间的)分布

- 要点: 界面能对不同相的形状及分布起决定作用。

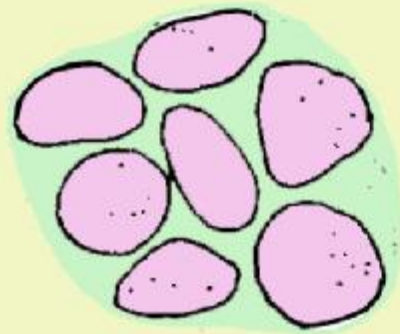
两相平衡关系:

$$\cos \frac{q}{2} = \frac{g_{11}}{2g_{12}}$$

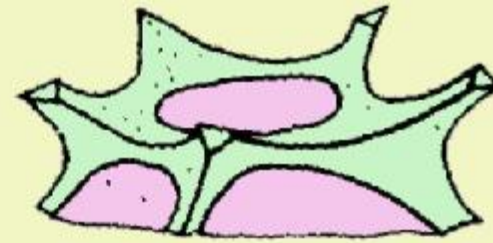


$q$ 角的大小决定了第二相的形貌, 而它又取决于晶界能与相界面能之比。相界面能不能小于晶界能的一半。先看两种极端的情况: 当 $2g_{12} \leq g_{11}$ 时 (即 $q=0$ ), II相与I相完全浸润, II相沿I相晶界渗入, 甚至把I相的晶粒完全剥离。当 $q=180^\circ$ 时, II相与I相完全不浸润, II相在I相的角隅上成球状。

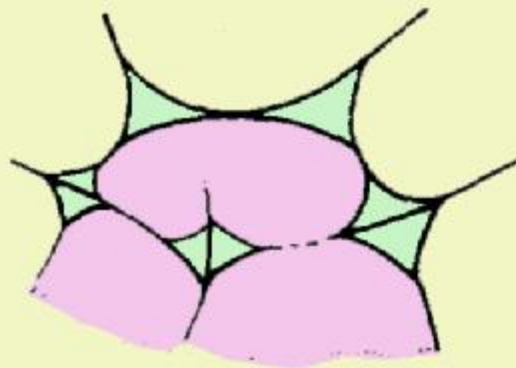
**第二相分布的设计**对粉末冶金液相烧结很重要。液相烧结的关键是选择一种合适的外加剂, 这种外加剂可以在烧成温度初始阶段形成有合适粘度的液相, 并使它与晶粒有互溶作用, 增加液相与晶粒的浸润性, 促使材料致密化。在致密化以后的烧成后期, 随着成分的变化, 固液两相的 $q$ 角增大, 液相会聚集到晶粒的交界处, 使材料进一步致密化。



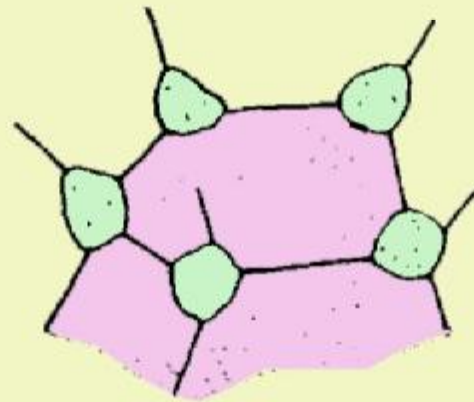
$\theta=0^\circ$   
抛光截面



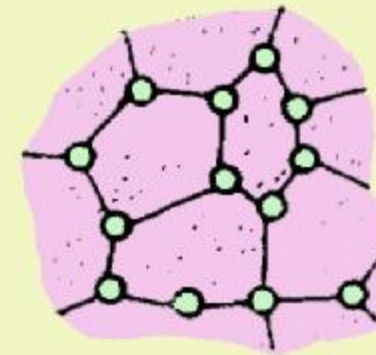
$\theta=45^\circ$



$\theta=90^\circ$



$\theta=135^\circ$



$\theta=135^\circ$   
抛光截面

### 不同 $q$ 角下的第二相分布

# 本章小结

•研究的意义；界面与内部有何差异？它可造成怎样的影响？

