

无机材料基础

主讲：李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第 7 章 固体的表面与界面

本章学习要求:

- ① **了解**: 表面能与表面张力, 固体表面与界面的结构及界面行为。
- ② **理解并掌握**: 固体的表面结构特征, 固体晶界理论, 表面吸附与弯曲表面(界面)效应, 界面行为。
- ③ **难点**: 表面与界面的组成和结构对材料性能的影响, 利用表面与界面效应的改性材料。



1 概述

界面是指两相接触的约几个分子厚度的过渡区。

若其中一相为气体，这种界面通常称为表面。

严格讲表面应是液体(或固体)与其饱和蒸气之间的界面，但习惯上把液体(或固体)与空气的界面称为液体或固体的表面。



1 概述

表面与界面的组成和结构对其性能有着重要的影响。

物理性质：熔点、蒸汽压、溶解度、吸附、润湿和烧结等(微小晶体蒸汽压增大、熔点降低、溶解度增加，表面上存在着吸附等现象)。

化学性质：化学活性、催化、固相反应等(反应能力增加、存在表面化学反应等)。

突出作用：薄膜与多层膜、超晶格、超细微粒与纳米材料等新材料。



2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

在以往很长一段时间里，人们将固体表面和体内看成是完全一样的。但是实验事实证明并非如此，因为固体表面的结构和性质在很多方面都与体内完全不同。

例如，晶体内部的三维平移对称性在晶体表面消失了。

所以，一般将固体表面定义为晶体三维周期结构和真空之间的过渡区域。这种表面实际上是理想表面，此外还有清洁表面、吸附表面等。



2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

[A] 理想表面

理想表面上原子的位置及其结构的
周期性与原来无限的晶体完全一样。

表面是结构完整的二维点阵平面。

理论前提：

- ① 不考虑晶体内部周期性势场在
晶体表面中断的影响；
- ② 不考虑表面原子的热运动、热扩散、热缺陷等；
- ③ 不考虑外界对表面的物理-化学作用等；
- ④ 认为体内原子的位置与结构是无限周期性的，则表面原子的
位置与结构是半无限的，与体内完全一样。



2 固体的表面特征

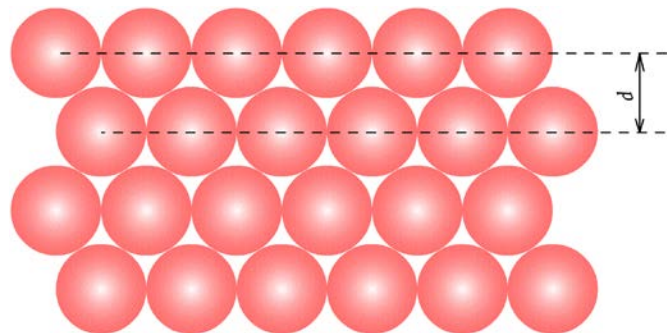
2.1 固体的表面特征

[B]清洁表面

清洁表面是指不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理-化学效应的表面。这种清洁表面的化学组成与体内相同，但周期结构可以不同于内部。

如果所讨论的固体是没有杂质的单晶，则作为零级近似可将清洁表面定义为一个理想表面。

根据表面原子的排列，清洁表面又可分为**台阶表面**、**弛豫表面**、**重构表面**等。



2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

[B]清洁表面

台阶表面不是一个平面，它是由有规则的或不规则的台阶的表面所组成。

台阶表面

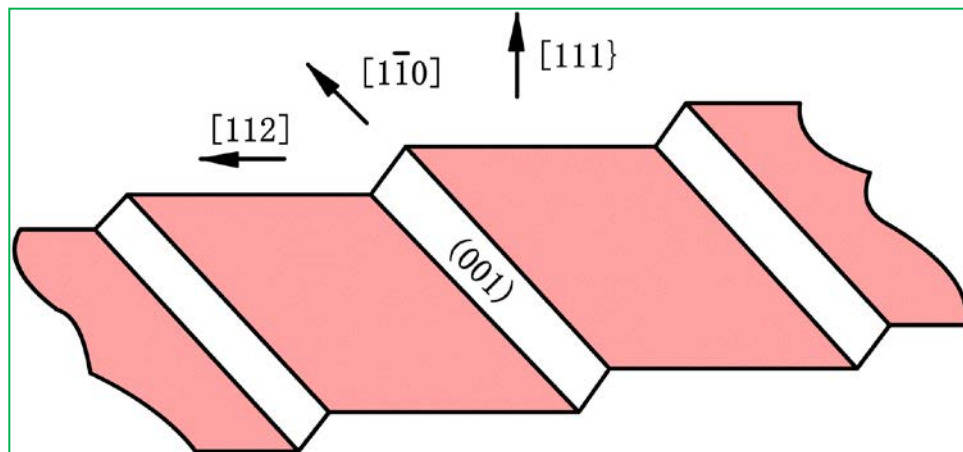


如图所示的一种情况，台阶的平面是(111)晶面，台阶的立面是(001)晶面。

实际的台阶表面相当复杂，在台阶表面台面最上层之间距离可以发生膨胀或压缩，有时还是非均匀的等弛豫现象。

弛豫表面

重构表面



2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

[B]清洁表面

邻位面：表面略微偏离低指数面的晶面。准光滑的

台阶表面

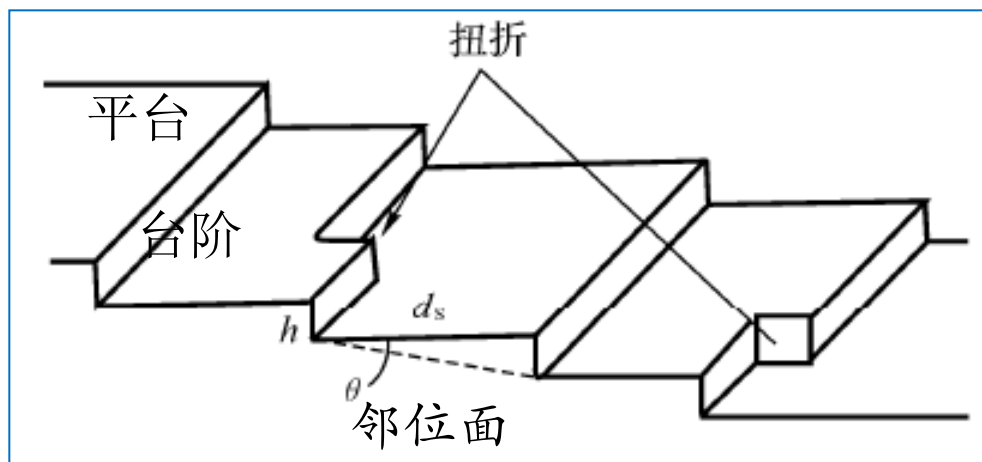


平台：密排低指数晶面，其取向和完整的密排低指数面的取向一致。晶体表面对密排低指数面的偏离通过平行于密排方向的台阶以及沿台阶的扭折来实现。

弛豫表面

重构表面

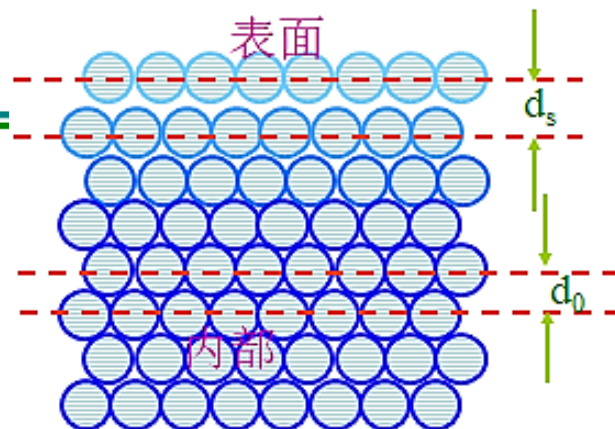
粗糙面：远离低指数面的晶面



2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

[B]清洁表面



台阶表面

弛豫：表面质点通过电子云极化变形来降低表面能的过程。表面原子的堆积密度越低，弛豫效应越大。

弛豫表面

由于晶体内部的三维周期性在固体表面处突然中断，表面上原子的配位情况发生变化，相应地表面原子附近的电荷分布将有所改变，表面原子所处的力场与体相内原子也不相同。

重构表面

为使体系能量尽可能降低，表面上的原子常常会产生相对于正常位置的上、下位移，结果表面相中原子层的间距偏离体相内原子层的间距，产生压缩或膨胀。 $d_s \neq d_0$

2 固体的表面特征

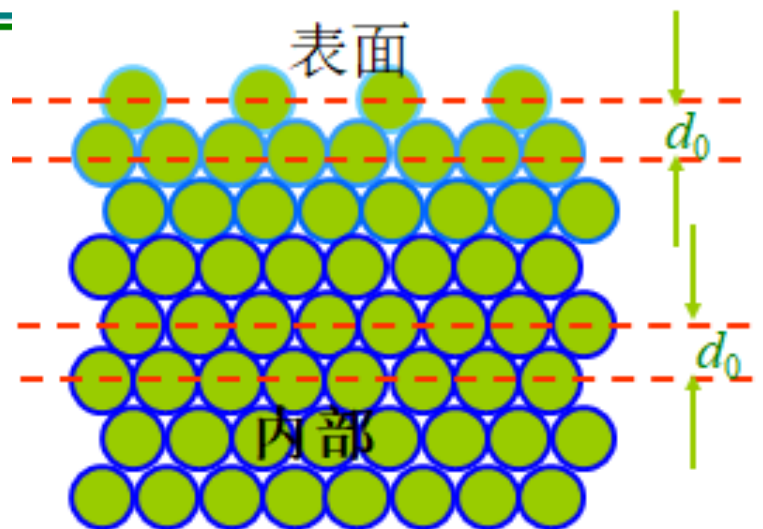
2.1 固体的表面特征

[B]清洁表面

台阶表面

弛豫表面

重构表面



指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内，但垂直方向的层间距离与内部层间距 b 相同。

同一种材料的不同晶面以及相同晶面经不同加热处理后也可能出现不同的重构结构。

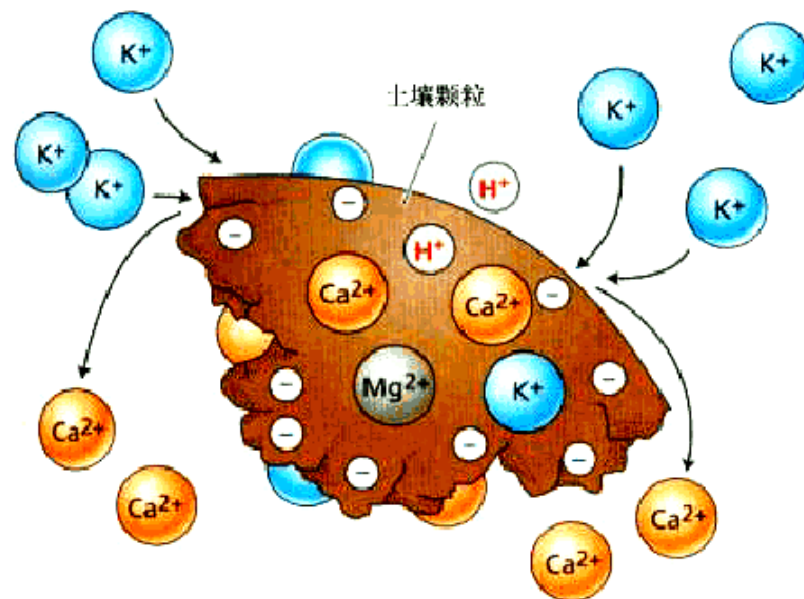
例如Si(111)面劈裂后表面原子的面间距扩大了2倍，出现 (2×1) 结构，它是亚稳态的。

2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

[C] 吸附表面

- 纯净的清洁表面是难以制备的。在实际存在的表面上，普遍存在杂质及吸附物的污染影响了表面结构。
- 由于表面层存在的原子断键以及各种表面缺陷等，使表面易于富集各种杂质物质。这里具有重要意义的是吸附物质的存在。

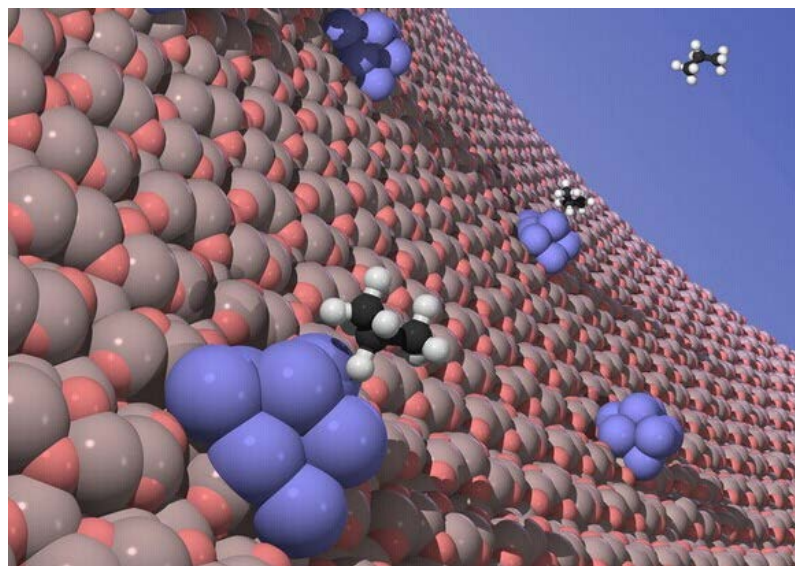


2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

[C] 吸附表面

□ 吸附物质可以是表面环境中的气相分子、原子，及其化合物，也可以是来自体内扩散出来的元素物质等。它们可以简单地被吸附在晶体表面，也可以外延生长在晶体表面构成新的表面层，或进入表面层一定深度同表面原子形成有序的表面合金等等。



2 固体的表面特征

2.1 固体的表面特征

固相表面的不均一性

- ① 由于晶体是各向异性的，因而同一个晶体可以有許多性能不同的表现。
- ② 同一种固体物质由于制备和加工条件不同也会有不同的表现性质。
- ③ 实际晶体的表面由于晶格缺陷，空位或位错，而造成表面的不均一性。
- ④ 由于表面会吸附外来原子而引起固体表面的不均一性。

固体表面的不均一性，使固体表面的性质悬殊较大，从而增加了固体表面结构和性质研究的难度。



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

- ◆ 晶体中质点的受力场可认为是有中心对称的。
- ◆ 固体表面质点力场对称性被破坏，存在有指向的剩余力场，使固体表面表现出对其他物质有吸引作用（如吸附，等），该力称为**固体表面力**。
- ◆ 表面力可分为：化学力和分子力。如范德华力、长程力、静电力、毛细管表面力、接触力等。
化学力：本质是静电力。当固体表面质点通过不饱和键与被吸附物间发生电子转移时，产生化学力。



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

[1] 范德华(Van der Waals)力（分子力）：

一般是指固体表面与被吸附质点(例如气体分子)之间相互作用力。主要来源于三种不同效应：

- **定向作用力(静电力)**：发生在极性分子(或离子)之间。相邻两个极化电矩相互作用的力。
- **诱导作用力**：发生在极性与非极性物质之间。指在极性物质作用下，非极性物质被极化诱导出暂态的极化电矩，随后与极性物质产生定向作用。
- **分散作用力(色散力)**：发生在非极性物质之间。非极性物质瞬间电子分布并非严格对称，呈现瞬间的极化电矩，产生瞬间极化电矩间相互作用。

在固体表面上，化学力和范德华力可以同时存在，但两者在表面力中所占比重，将随具体情况而定。



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

- [2] **长程力**：它是二相之间的分子引力通过某种方式加合和传递而产生的，本质上仍是范德华力。
- [3] **静电力**：在二相表面间产生的库仑作用力。一个不带电的颗粒，只要它的介电常数比周围的介质大，就会被另一个带电颗粒吸引。
- [4] **毛细管表面力**：在二个表面间存在液相时产生的一种引力。粉体表面吸水并产生毛细管力，会立即黏结成块。
- [5] **接触力**：短程表面力也称接触力，是表面间距离非常近时，表面上的原子之间形成化学键或氢键。

表面力对材料工程有重要影响：

石墨浆料(弥散稳定、吸附等)、陶瓷烧结



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

- ◆ 表面能：增加单位表面所需做的可逆功，单位 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。
- ◆ 表面张力：产生单位长度新表面所需的力，单位 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

对没有外力作用的表面系统，系统总表面能将自发趋向于最低化。

液体表面能

液体表面能和表面张力具有相同的数值和量纲。

液体表面能常用测定方法是将一毛细管插入液体中，测定液体在毛细管中上升的高度 h ，由下式求出表面张力 γ ：

$$\gamma = \frac{\rho g r h}{2 \cos \theta}$$

ρ 液体密度； g 重力加速度； r 毛细管半径； θ 接触角。



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

固体表面能

一般不等于表面张力 γ ，其差值与过程的弹性应变有关。

原因：

- ① 固体表面质点没有流动性，能够承受剪应力的作用；
- ② 固体的弹性变形行为改变了增加面积的做功过程，不再使表面能与表面张力在数值上相等。

★如果固体在较高的温度下能表现出足够的质点可移动性，则仍可近似认为表面能与表面张力在数值上相等。



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

固体表面能

表面能的含义(比表面能?)是每增加单位表面积时,体系自由能的增量,单位是 J/m^2 。

固体表面上的质点与晶体内部相比,处于一个较高的能量状态,所以表面积增加,体系的自由能就增加。

也就是说,要形成一个新表面,外界必须对体系做功,表面粒子的能量高于体系内部粒子的能量,高出的部分能量通常称为表面过剩能,简称表面能。



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

固体表面能 近似的计算方法

[1] 共价键晶体表面能

共价键晶体不必考虑长程力的作用，表面能(u_s)即是破坏单位面积上的全部键所需能量之半。(形成2个新表面)

$$u_s = \frac{1}{2} u_b$$

以金刚石表面能计算为例，若解理面平行于(111)面，可计算出每平方米上有 1.83×10^{19} 个键，若取键能为： $376.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则可算出表面能为

$$u_s = \frac{1}{2} \times 1.83 \times 10^{19} \times \frac{376.6 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 5.72 \text{ J/m}^2$$



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

固体表面能 近似的计算方法

[2] 离子晶体表面能

为了计算固体的表面自由能，取真空中绝对零度下一个晶体的表面模型，并计算晶体中一个原子(或离子)移到晶体表面时自由能的变化。一个原子(或离子)在内部和表面的内能之差：

$$(\Delta U)_{S,V} = U_{ib} - U_{is}$$

$$(\Delta U)_{SV} = \left[\frac{n_{ib} u_{ib}}{2} - \frac{n_{is} u_{is}}{2} \right] = \frac{n_{ib} u_{ib}}{2} \left[1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right] = \frac{U_0}{N} \left[1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right]$$

这里假设 $u_{ib} \neq u_{is}$, U_0 为晶体摩尔自由能, N 为阿伏伽德罗常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。

如果用 L_S 表示 1 m^2 表面上的原子数, 从上式得到:

$$\gamma_0 = \Delta U_{SV} \cdot L_S = \frac{L_S U_0}{N} \left(1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right)$$



2 固体的表面特征

2.2 固体表面力

固体表面能 近似的计算方法

[2] 离子晶体表面能

计算MgO的(100)面的 γ_0 ，并与实测的 γ 进行比较。

MgO晶体 $U_0 = 3.93 \times 10^3 \text{ J/mol}$,

$L_S = 2.26 \times 10^{19}/\text{m}^2$, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$n_{ib}/n_{is} = 5/6$ 。

计算得到 $\gamma_0 = 24.5 \text{ J/m}^2$ 。

在77K下，真空中测得MgO的 γ 为 1.28 J/m^2 。

实测值比理想表面能的值低的原因：

(1) 表面层形成双电层结构，实际上等于减少了表面上的原子数 L_S 。

(2) 实际上晶体内部和外部的离子键作用能不等， $u_{ib} \neq u_{is}$ 。

(3) 表面不是理想的平面。

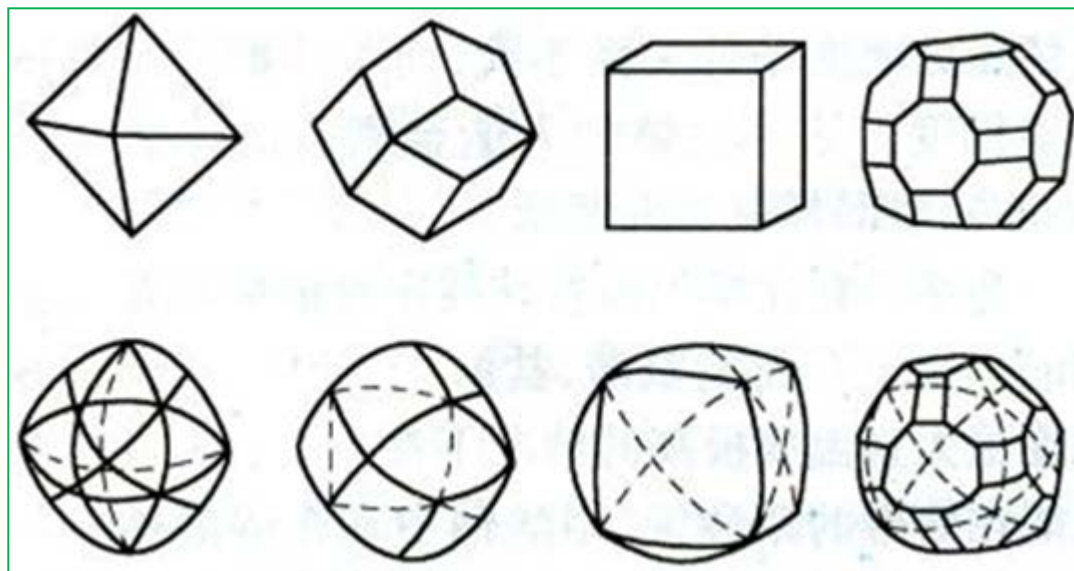


2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

晶体的各向异性：不同晶面上原子的密度、配位数及键角不同，因而不同晶面的吸附性、生长、溶解度及反应活性各不相同。

暴露在外的晶面一般是表面能较低的密排低指数晶面。



金刚石平面和曲面单晶体

2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

实际晶体有偏差：晶格缺陷、空位、位错

维尔威(Verwey)晶体表面结构学说：新形成的理想表面由于周期性重复排列中断而具有很高的表面能，体系不稳定，通过自发地变化，来降低能量而趋于稳定。

由于表面力的作用：

- ✓ **液体**：总是力图形成球形表面来降低系统的表面能。
- ✓ **固体**：使固体表面处于较高的能量状态(因为固体不能流动)，只能借助于离子极化、变形、重排并引起晶格畸变来降低表面能，结果使固体表面层与内部结构存在差异。

两种方式：a、表面质点自行调整

b、依靠表面的成分**偏析**和表面对外来原子或分子的**吸附**

2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.1 离子晶体表面

离子晶体的表面：

- ① 固体表面结构可以从微观质点排列状态(如松弛、重构)和
- ② 表面几何状态(如台阶)两方面来描述。

前者属于原子尺寸范围的超细结构，后者属于一般的显微结构。



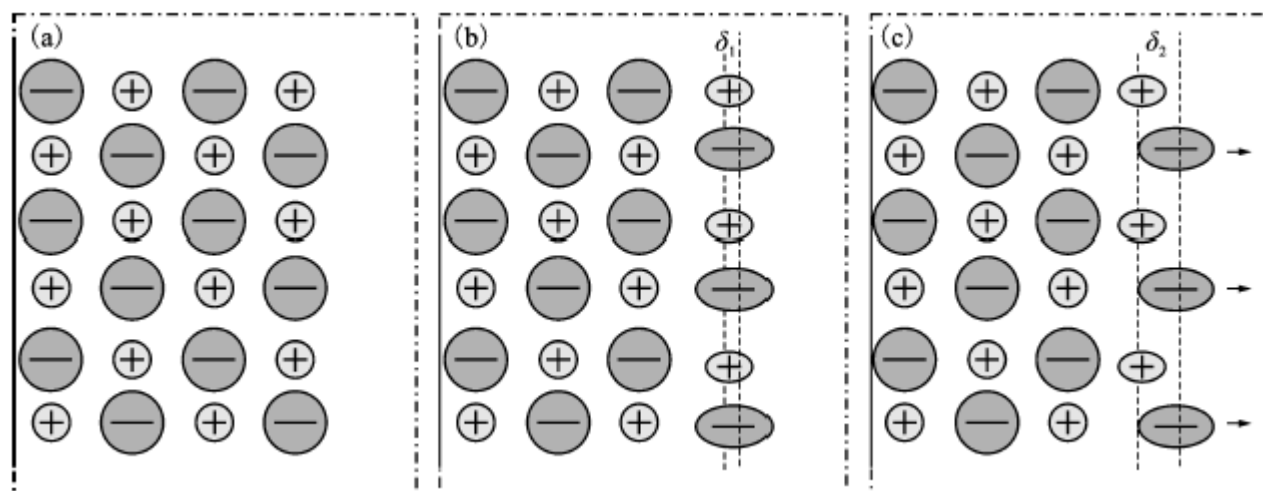
2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.1 离子晶体表面

MX离子晶体在表面力作用下，处于表面层的负离子X在外侧不饱和，负离子极化率大，通过电子云拉向内侧正离子一方的**极化**变形来降低表面能。

这一过程称为**松弛**，它是瞬间完成的，接着发生离子重排。



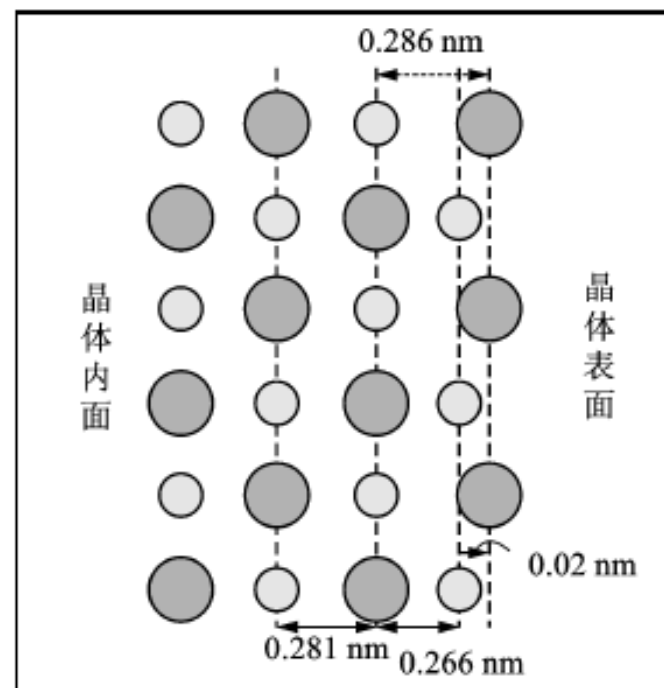
离子晶体表面的电子云变形和离子重排

2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.1 离子晶体表面

从晶格点阵稳定性考虑,作用力较大、极化率小的正离子应处于稳定的晶格位置,而易极化的负离子受诱导极化偶极子排斥而推向外侧,从而形成表面双电层。



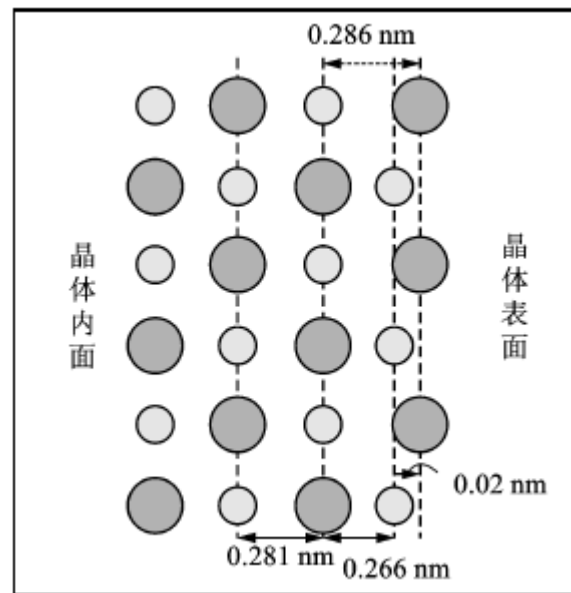
2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.1 离子晶体表面

结果：

- ① 使晶体表面能量趋于稳定。
- ② 形成的双电层厚度 0.02 nm (Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等表面也会形成双电层)；
- ③ 正离子配位数下降， $6 \rightarrow 5$ ；
- ④ 引起内层离子的极化和重排，这种作用随着向晶体的纵深推移而逐步衰减。(如 NaCl 半径差大可延伸到第5层)。表面效应所能达到的深度，与阴、阳离子的半径差有关，差愈大深度愈深。
- ⑤ 离子极化性能愈大，双电层愈厚，从而表面能愈低。



2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.1 离子晶体表面

应用：

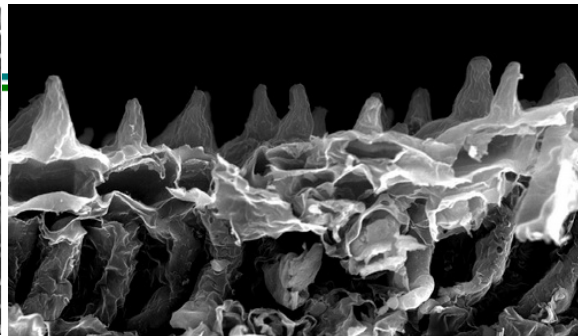
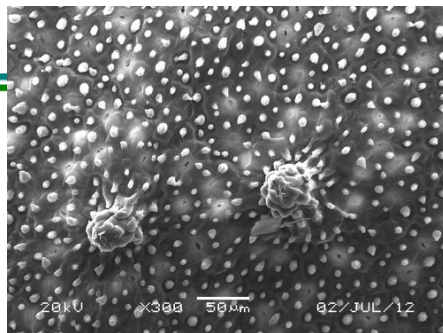
无机材料生产中，通常把原料破碎研磨成微细粒子(粉体)以便于成型和高温烧结。但在粉磨的同时，虽然能增加粉体的活性，也能由于双电层结构使表面荷电而容易引起磨细的粉体又重新团聚。



2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.2 实际表面结构



- ① **表面形态**：实际晶体表面微观形态是很不平整的，表面除出现明显的起伏，还可能伴有裂纹和空洞。粗糙度就是用来描述表面不平整程度的：粗糙度越大，表面不平整，对光刻、细微加工、磁记录、电位器噪声等有很大影响。
- ② **表面成分**：固体表面的成分是十分复杂的，常因加工方法、环境气氛及其他条件不同而异，表面成分不是内部的延续，而是有表面吸附的缘故。
- ③ **固体表面结构**：在高温时，固体表面原子由于热起伏，使振幅大的原子离开平整表面，形成台阶，并留下许多空位、空洞等；这时，如果周围晶格上的原子跃迁到这些微观空洞上，则形成了充满非晶态的微观空洞，交界处产生张应力，从而增大了表面、界面的畸变活动。



2 固体的表面特征

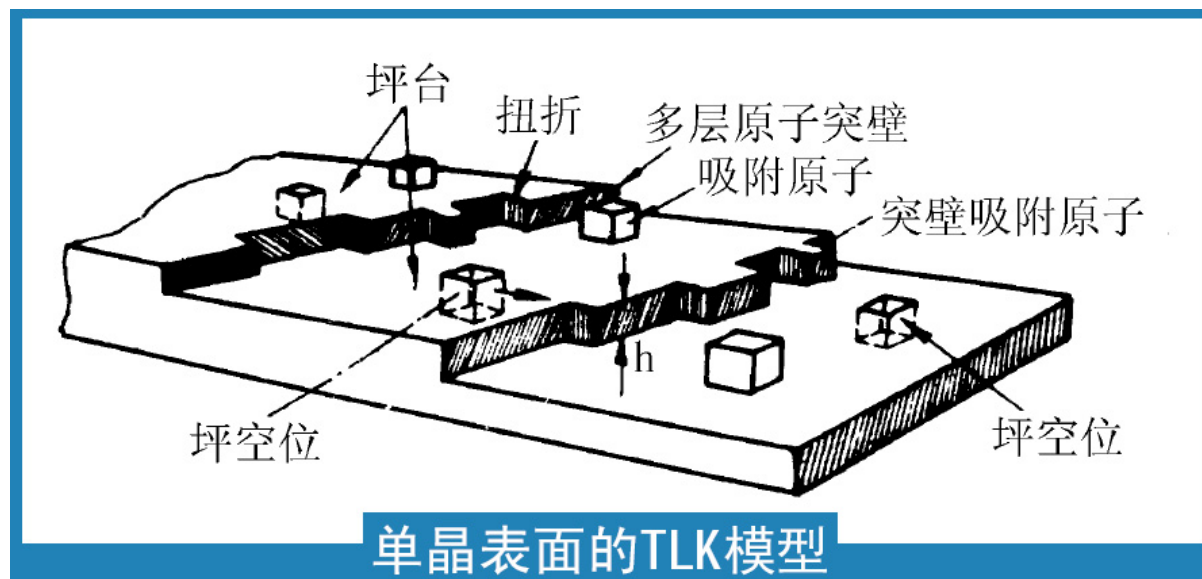
2.3 晶体的表面

2.3.2 实际表面结构

台阶、扭折和吸附原子；

空位、位错露头、晶界痕迹；

杂质、吸附、偏析等化学缺陷。



2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.2 实际表面结构 粉体

- 粉体是一种微细固体粒子的集合体。通常具有较大的比表面积。无机材料生产过程中，通常把原料加工成微细颗粒以便于加工成型和高温反应的进行。
- 粉体在制备过程中，由于反复地破碎，不断地形成新表面，而表面层离子的极化变形和重排使表面结构的有序度降低。
- 随着粒子的微细化，比表面增大，表面结构的有序程度受到愈来愈强烈的扰乱并不断地向颗粒深部扩展，最后使粉体表面结构趋于无定形化。
- 基于X射线、热分析和其他物理化学等方法对粉体表面结构所作的研究，曾提出过两种不同的模型：**一种认为粉体表面层是无定形结构，另一种认为粉体表面层是粒度极小的微晶结构。**



2 固体的表面特征

2.3 晶体的表面

2.3.2 实际表面结构 粉体

- ◆ 经过粉碎的 SiO_2 (石英)用差热分析方法测定其 730°C 时 $\beta\text{-SiO}_2$ 与 $\alpha\text{-SiO}_2$ 之间的相变,发现相应的相变吸热峰面积随 SiO_2 粒度而发生明显的变化。当粒度减少到 $13\mu\text{m}$ 时,仅有50%的石英发生上述的相转变。
- ◆ 但是,用HF酸处理上述石英粉末、溶去表面层,然后重新进行差热分析测定,则发现参与上述石英粉相变的量增加到100%。这说明石英粉体表面是无定形结构。
随着粉体颗粒变细,表面无定形层所占比例增加,可能参与相变的石英量就减少了。据此可定量估计其表面层厚度为 $0.11\text{-}0.15\mu\text{m}$ 。



2 固体的表面特征

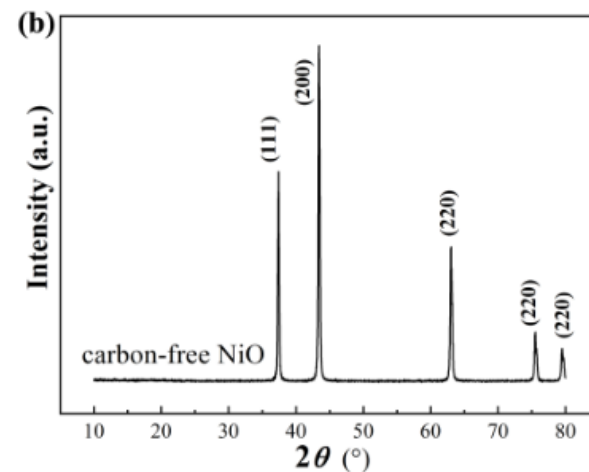
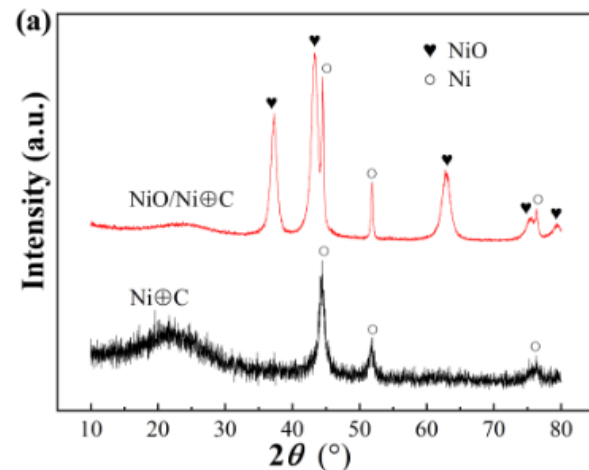
2.3 晶体的表面

2.3.2 实际表面结构 粉体

- ◆ 然而，对粉体进行精确的X射线和电子衍射的研究却发现：尽管它们的X射线谱的强度减弱而且变宽，但是仍然呈现着一定规律的谱线。据此认为粉末表面并非是无定形态，而是覆盖了一层尺寸极小的晶格严重畸变的微晶粒。
- ◆ 此外，对磷石英粉体表面的易溶层进行X衍射的测定，其结果也表明它们不是无定形态。

上述相互矛盾的实验表明：即使把粉体表面看成是畸变的微小晶粒，其有序度也十分有限；反之，看作无定形体，也远不像液体那样具有流动性。

XRD中分析非晶
与晶粒尺寸



3 界面结构

3.1 固液界面与润湿

液体对固体的润湿或不润湿均是常见的界面现象，如早晨水形成露珠在树叶上闪闪发亮，水银在玻璃上形成小珠，而水在玻璃表面则会铺展开来。



很多生活或工业上的过程都涉及到固体与液体的界面，如机械润滑、金属或陶瓷的钎焊、陶瓷的坯釉结合以及复合材料制备等。在这些过程中，液体对固体表面的润湿性能均起着重要的作用。



3 界面结构

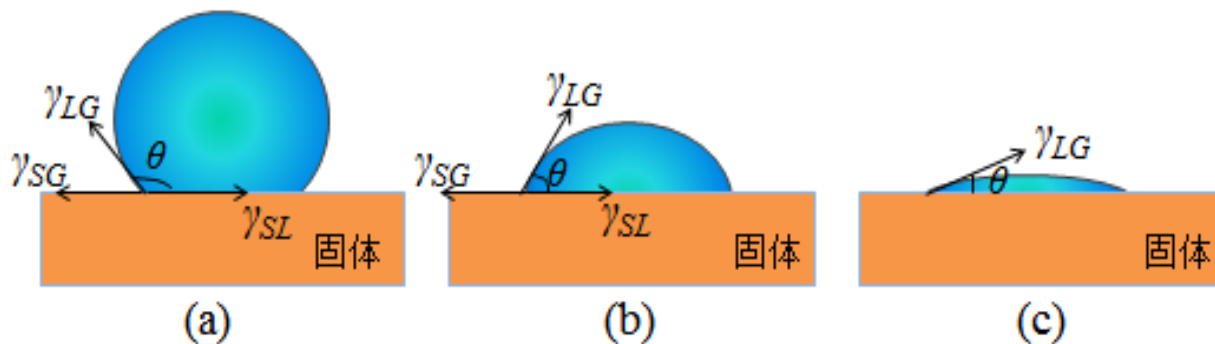
3.1 固液界面与润湿

将一液滴置于固体表面上，设在固-液-气三相界面上，固-气的界面张力为 γ_{SG} ，固-液的界面张力为 γ_{SL} ，气-液的界面张力为 γ_{GL} 。在三相交界处自固-液界面经过液体内部到气-液界面的夹角叫**接触角**，以 θ 表示。

通过分析三相界面处的张力平衡可得， γ_{SG} 、 γ_{SL} 、 γ_{GL} 一般服从下面的关系：

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{GL} \cos \theta$$

这就是**young**方程。也是研究液-固润湿作用的基础。

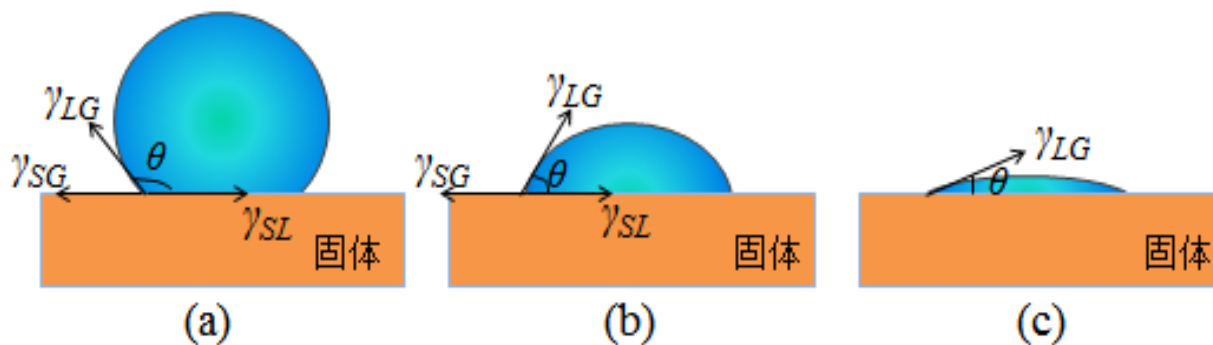


3 界面结构

3.1 固液界面与润湿

接触角的大小可作为判断润湿性好坏的依据：

- 当 $\theta=0^\circ$ 时，液体完全浸润固体，液体在固体表面展开，形成完全隔绝固气两相的液体层；
- 当 $\theta<90^\circ$ 时，润湿良好； θ 越小，润湿性越好；
- 当 $\theta>90^\circ$ 时，润湿不佳；
- 当 $\theta=180^\circ$ 时，完全不润湿，液体在固体表面呈球状。



3 界面结构

3.2 固固界面与黏附

固-固界面，一般是指结构与组分中存在不同的两个固相之间的界面，固-固界面的存在将产生界面能。

黏附是指两黏附固体界面上的黏接现象，是通过跨越两固相界面的相互作用而产生的。在复合材料制备中常涉及到黏附的概念。

这种界面上的相互作用

①既可以是分子间的范德华作用力(如取向力、诱导力和色散力等)，

②也可以是化学键合作用(如离子键、共价键、金属键等)，

③还可以是界面上微观的机械连接作用。

因此，黏附过程是一个复杂的物理、化学过程。



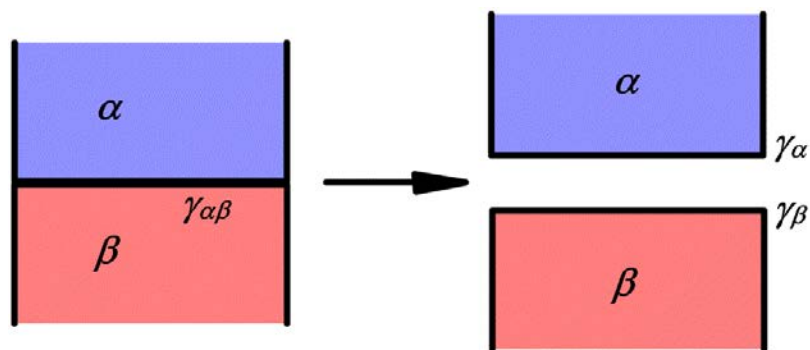
3 界面结构

3.2 固固界面与黏附

设想有 α 相和 β 相构成的两相材料，其相界面张力为 $\gamma_{\alpha\beta}$ ，如图。

若在外力的作用下分离为独立的 α 和 β ，分离所需的能量即为黏附功(W_a)，它与两相的表面张力 γ_α 和 γ_β 以及界面张力 $\gamma_{\alpha\beta}$ 有如下的关系：

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta}$$



α - β 相的分离

3 界面结构

3.2 固固界面与黏附

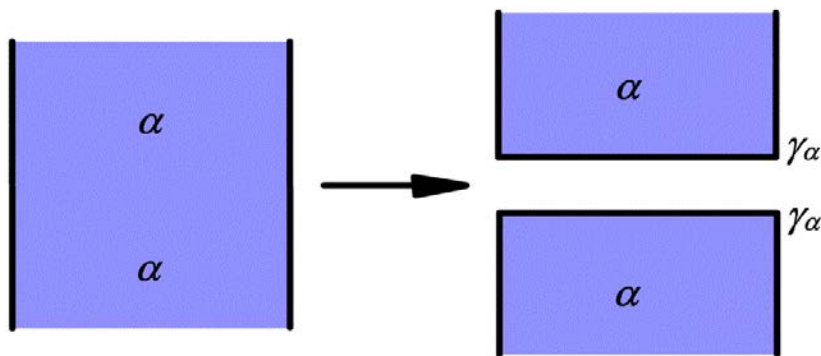
当两相物质相同时，则界面消失， $\gamma_{\alpha\beta}=0$ ， $\gamma_{\alpha}=\gamma_{\beta}$ 。

此时黏附功 W_a 即等于内聚能 W_c ，物体的内聚能越大，将其分离产生新表面所需的功就越大。

黏附功和内聚能是表面化学中的两个重要物理量。

此时：

$$W_a = W_c = 2\gamma_{\alpha}$$



α 相的分离

3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

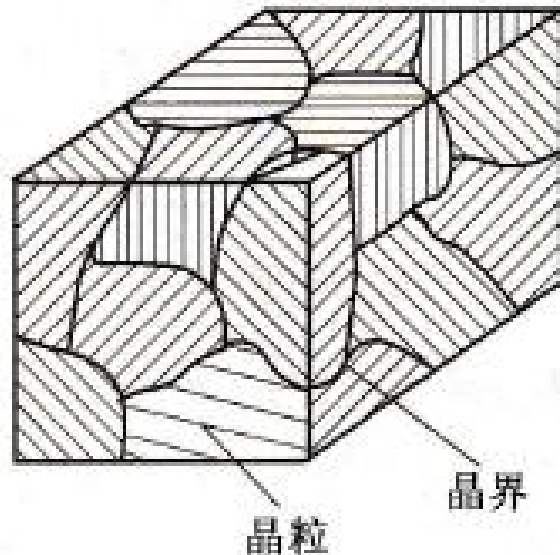
3.3.1 晶界的概念与基本特性

晶界是结构相同而取向不同晶体之间的界面。在晶界面上，原子排列从一个取向过渡到另一个取向，故晶界处原子排列处于过渡状态。

不同组成相间的界面又称为**相界**。

晶界的存在对材料的性能有重要影响：

- ◆ 金属中获得高强度、高韧材料的一个重要手段；
- ◆ 陶瓷功能材料中，利用晶界的各种物理效应制成有用的功能元件。



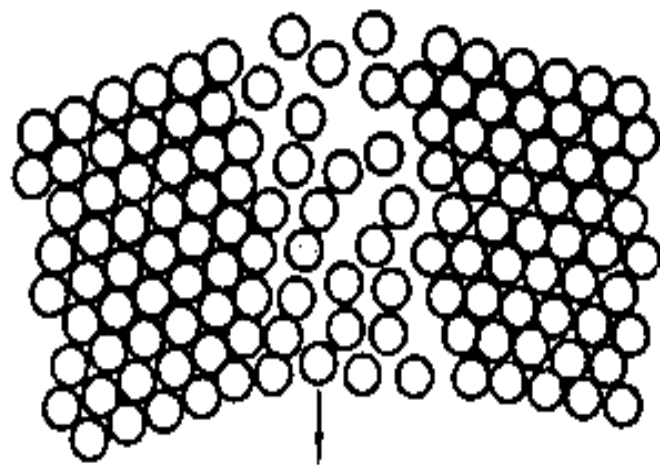
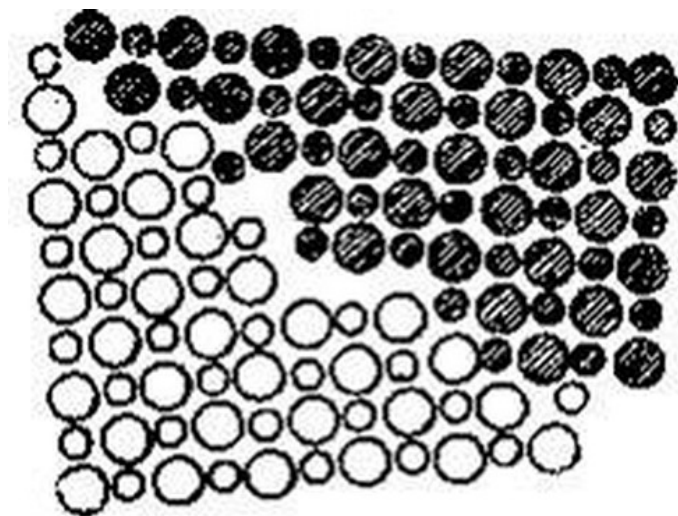
3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.1 晶界的概念与基本特性

晶界的特性

- 晶界结构疏松，在多晶体中晶界是原子快速扩散的通道，并容易引起杂质原子偏聚；
- 晶界上有许多空位、位错和键变形等缺陷使之处于应力畸变状态，故能阶较高，使晶界成为固态相变时优先成核区域。



晶界处原子过渡排列模型

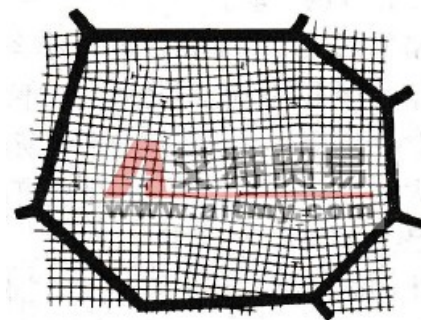
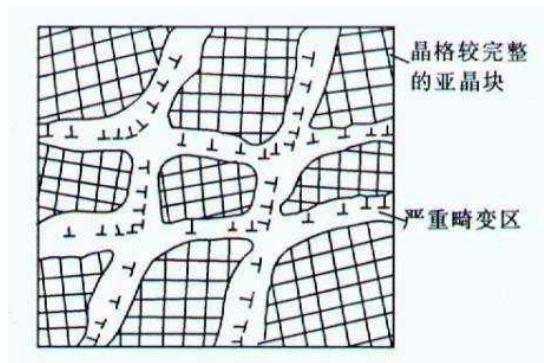
3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.1 晶界的概念与基本特性

晶界的原子结构与组成它们的晶粒间的取向有关，晶粒间取向差越大，形成的晶界结构越复杂。因此，在处理晶界问题时，按晶粒间的取向差的大小分为小角(度)晶界和大角(度)晶界。

晶粒内部一般也不是理想的单晶体，除了含有点缺陷及位错之外，每个晶粒又可分为若干个更小的亚晶粒。通常情况下，晶粒平均直径一般在0.01-0.25 mm，而亚晶粒的平均直径则通常为 10^{-3} mm。



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.1 晶界的概念与基本特性

晶界结构

小角晶界

倾转晶界

扭转晶界

对称倾转晶界

不对称倾转晶界

大角晶界

特殊大角晶界

任意大角晶界

共格界面

共格界面

半共格界面

非共格界面



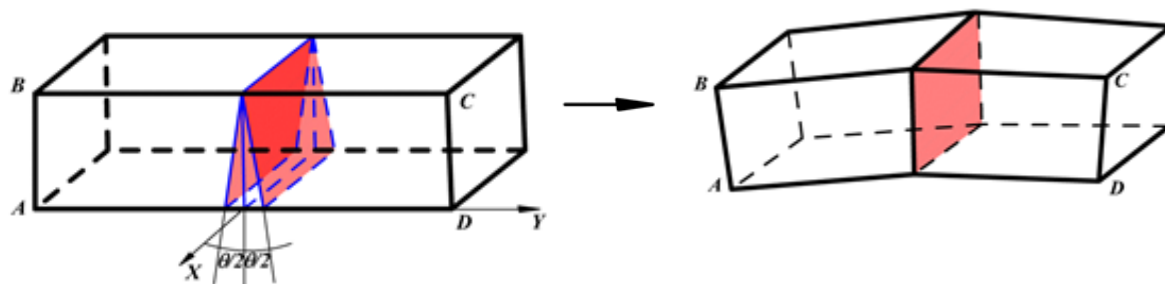
3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

可以看作同一晶体的两部分各自相互倾转 $\theta/2$ 角形成的界面，见图

对称倾转晶界

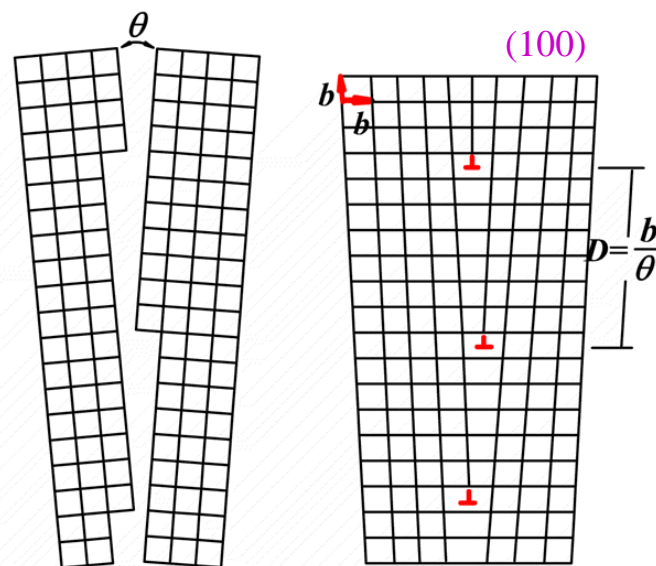


不对称倾转晶界

扭转晶界

这种对称倾转的晶界可用一系列平行的刃型位错加以描述。

图中界面接近(100)面，只有一个变量 θ 。



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

由于相邻晶粒位向差 θ 很小，对称倾转晶界可看成是由一系列平行的刃型位错所构成。

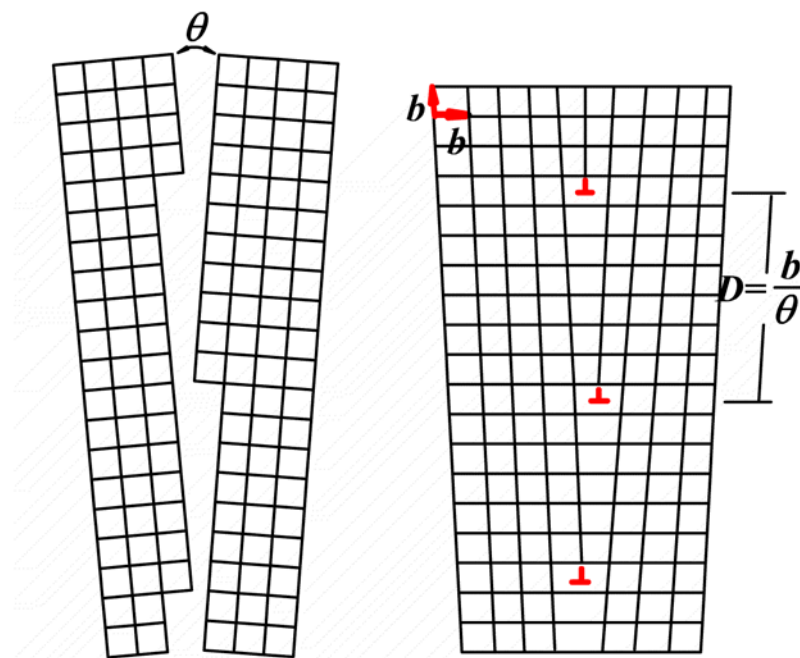
位错间距 D 与柏氏矢量 b 之间的关系为：

$$D = |b| / 2 \sin(\theta/2)$$

对称倾转晶界

不对称倾转晶界

扭转晶界



对称倾转晶界的位错模型



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

当 θ 很小时, $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$

因此有该晶界上的位错间距:

$$D = |b| / \theta$$

对称倾转晶界 →

若 $|b| = 0.25 \text{ nm}$,

当 $\theta = 1^\circ$ 时, 可得 $D = 14.2 \text{ nm}$;

当 $\theta = 10^\circ$ 时, 可得 $D = 1.4 \text{ nm} \approx 5|b|$ (5个原子间距)。

显然此时5-6个原子间距就将有一个位错, 位错密度过大, 晶界将全部是位错心, 这种结构显然是不稳定的。

因此, θ 大时, 这个模型不适用。

不对称倾转晶界

扭转晶界



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

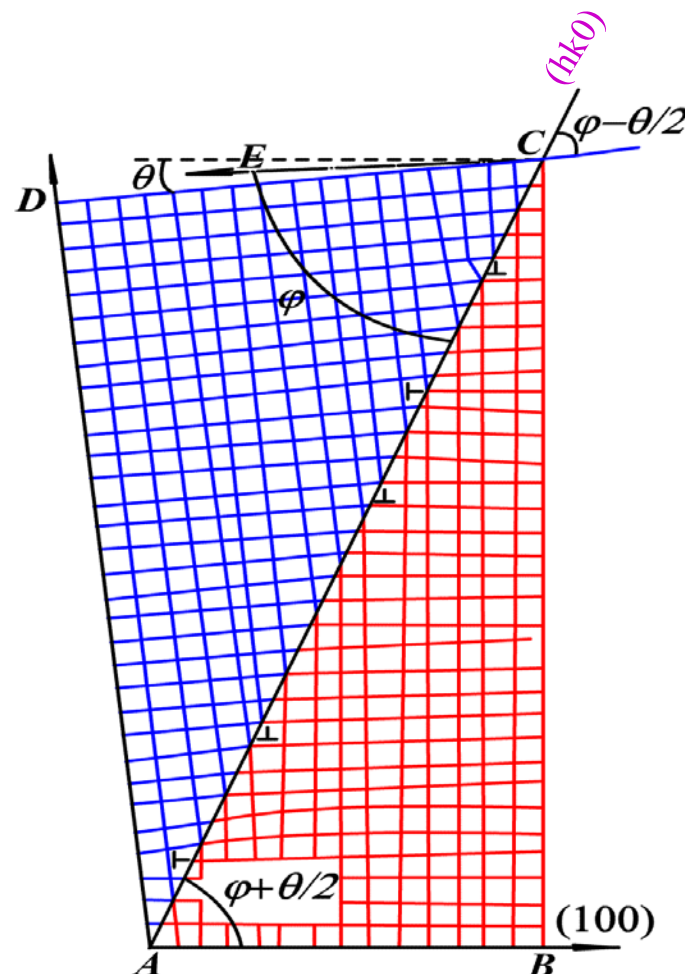
3.3.2 小角晶界

对称倾转晶界

不对称倾转晶界 →

扭转晶界

如果倾转晶界不是接近(100)面，而是任意的(hk0)面，这种非对称的晶界就需要用柏氏矢量分别为[100]及[010]的两组刃型位错来表示。



不对称倾转晶界的位错模型

3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

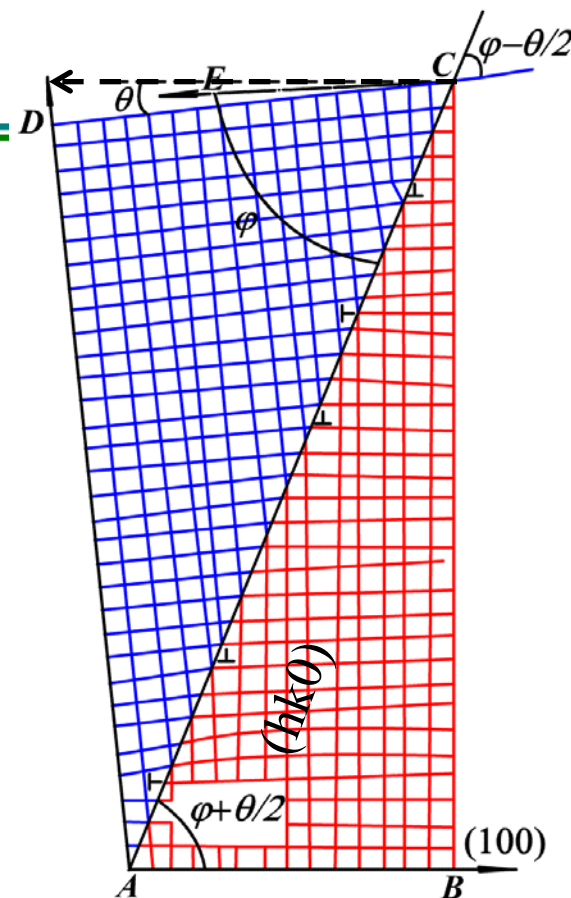
对称倾转晶界

设(hk0)面和[100]方向的夹角为 φ ，沿AC单位距离中两种位错的数目分别为：

不对称倾转晶界

$$\begin{aligned}\rho_{\perp} &= \frac{DC - AB}{AC} \cdot \frac{1}{b} \\ &= \frac{1}{b} \cdot \frac{AC \cdot \cos(\varphi - \theta/2) - AC \cdot \cos(\varphi + \theta/2)}{AC} \\ &= \frac{1}{b} \cdot [\cos(\varphi - \theta/2) - \cos(\varphi + \theta/2)] \\ &= \frac{2}{b} \sin \frac{\theta}{2} \sin \varphi \approx \frac{\theta}{b} \sin \varphi\end{aligned}$$

扭转晶界



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

对称倾转晶界

$$\begin{aligned}\rho_{1-} &= \frac{CB - AD}{AC} \cdot \frac{1}{b} \\ &= \frac{1}{b} \cdot \frac{AC \cdot \sin(\varphi + \theta/2) - AC \cdot \sin(\varphi - \theta/2)}{AC} \\ &= \frac{\theta}{b} \cos \varphi\end{aligned}$$

不对称倾转晶界 →

因此，两组位错的间距分别为：

$$D_{\perp} = \frac{1}{\rho_{\perp}} = \frac{b}{\theta \sin \varphi}$$

$$D_{1-} = \frac{1}{\rho_{1-}} = \frac{b}{\theta \cos \varphi}$$

扭转晶界



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

旋转轴垂直于晶界平面，形成扭转晶界。

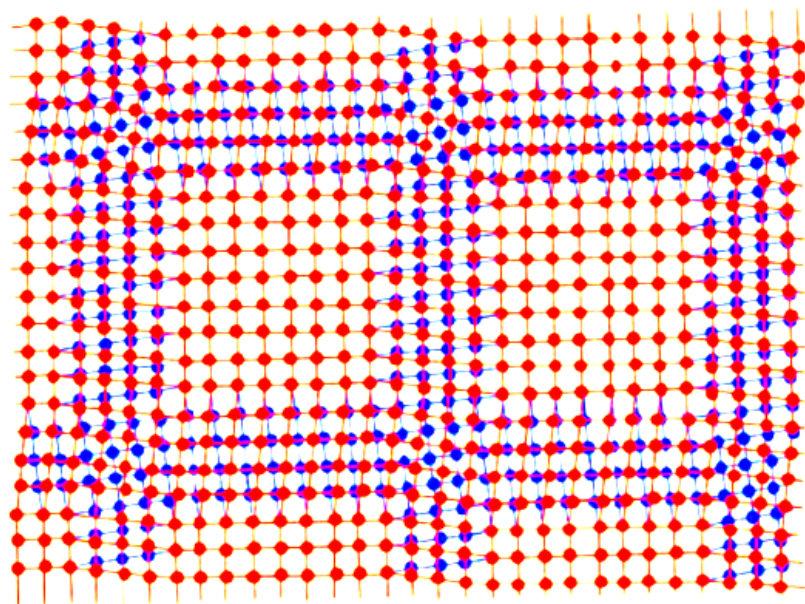
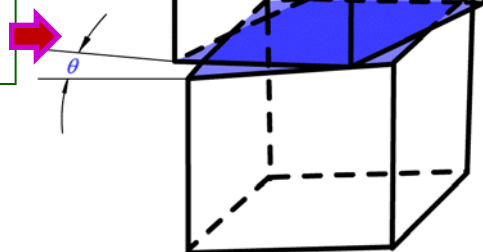
如图是 $[001]$ 方向为旋转轴的扭转晶界位错模型。

图中晶界两侧的原子一部分重合，另一部分不重合形成螺位错。

对称倾转晶界

不对称倾转晶界

扭转晶界



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 小角晶界

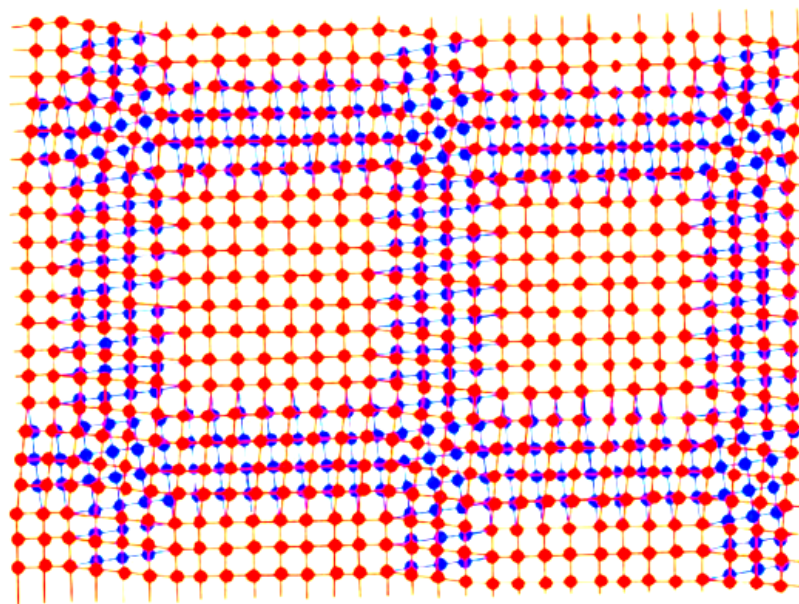
整个扭转晶界是由两组交叉的螺位错构成的网格，一组平行 $[100]$ ，另一组平行于 $[010]$ 。网格的间距 D 满足：

$$D = |b| / \theta$$

对称倾斜晶界

不对称倾斜晶界

扭转晶界

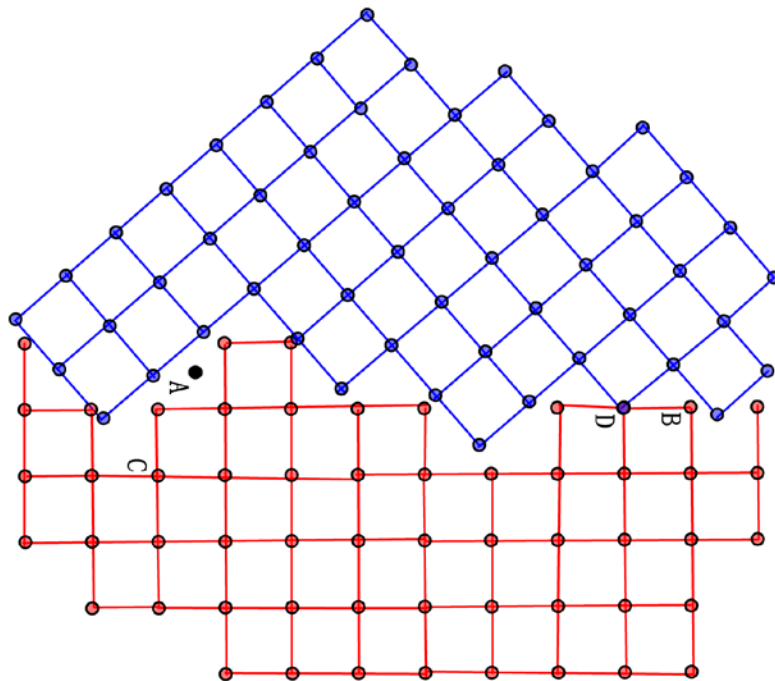


3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.2 大角晶界

倾斜角较大（相邻两个晶粒的原子位向差大于 10° ），晶界处质点排列无序，已不能用位错模型来描述



大角晶界模型



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

3.3.4 相界

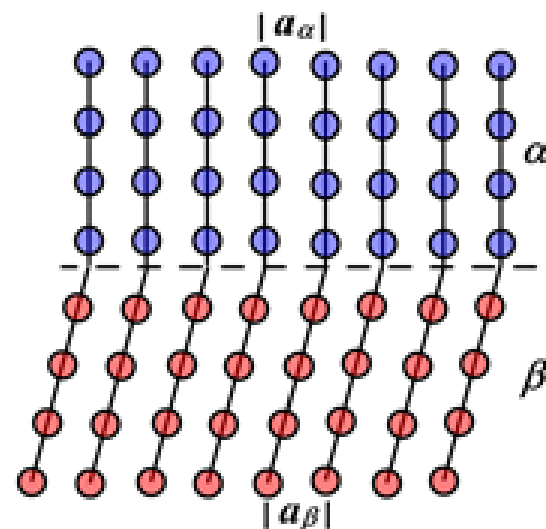
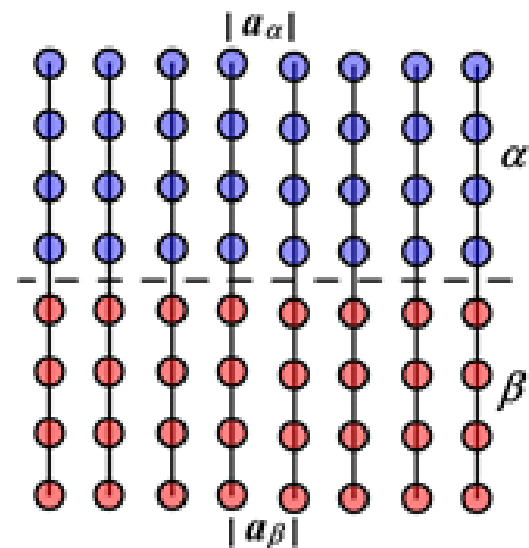
若相邻晶粒不仅取向不同而且分属不同的相，则它们之间的界面称为**相界**。

根据界面上的原子排列结构不同，可把固体中的相界分为一下三种：

共 格 界 面

半共格界面

非共格界面



- a. 两相晶体结构相同
- b. 两相晶体结构不同

3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

共 格 界 面

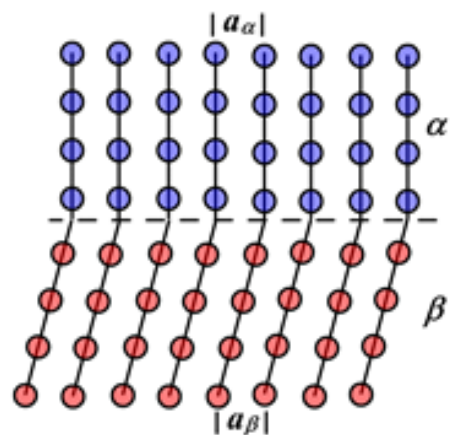
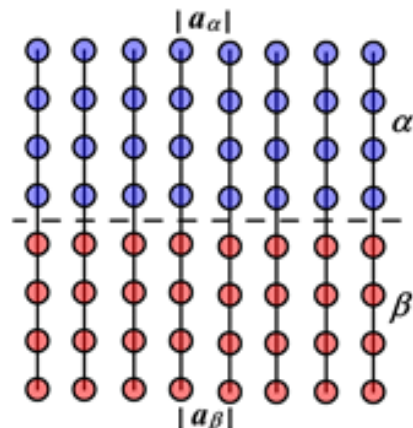
半 共 格 界 面

非 共 格 界 面

概念：界面质点同时处于两相点阵的结点上,即在相界面上两相原子完全相互匹配。

界面质点同时与两侧晶体质点键合，其中点阵位置的不一致性增加了界面原子的能量，产生界面能中的化学分量($\gamma_{\text{化学}}$)，其大小与点阵位置不一致的程度有关。

共格界面唯一的附加能量 $\gamma_{\text{共格}} = \gamma_{\text{化学}}$ 。



无应变的共格相界，

- a. 两相晶体结构相同
- b. 两相晶体结构不同



3 界面结构

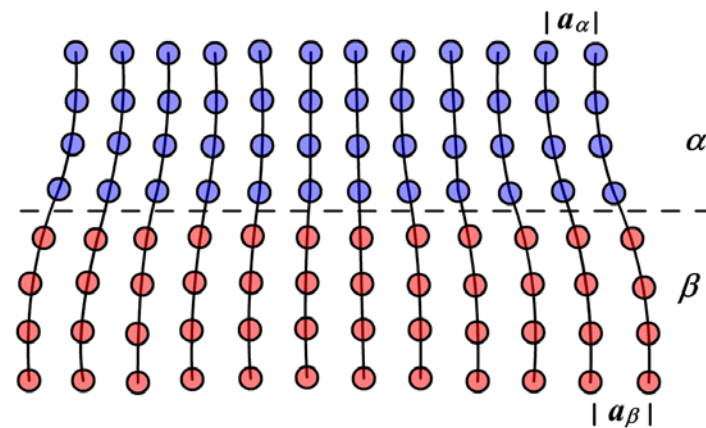
3.3 晶体中界面类型与结构

共 格 界 面

半共格界面

非共格界面

当原子间距差别不大，界面点阵通过一定的畸变保持共格，相应引起的点阵扭曲，称共格畸变或共格应变。



有应变的共格相界



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

共 格 界 面

半 共 格 界 面

非 共 格 界 面

例如，在Cu-Si合金中，密排六方点阵的富硅相和面心立方点阵的富铜相基体间可以形成共格界面，在这两个相的 $(111)_{\text{fcc}}$ 和 $(0001)_{\text{hcp}}$ 面上点阵参数相同，原子间距也相同，所以，如果这两个晶体沿它们的密排面相邻接并且密排方向又是平行的话，形成的界面就是完全共格的，两相的密排面和密排方向平行使两相产生如下的取向关系：

$$(111)_{\text{fcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$$



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

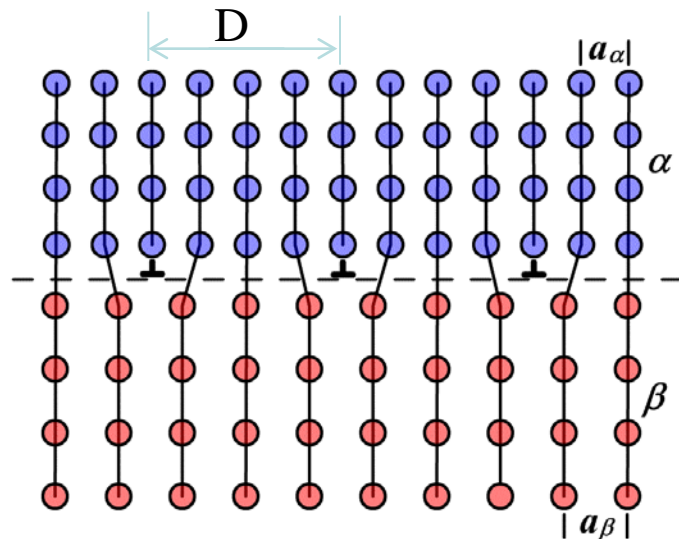
若 a_α 和 a_β 分别为无应力时的 α 和 β 相的点阵常数，这两个点阵的错配度 δ 定义为

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha}$$

当 δ 较小(<0.05)，形成共格界面。

对较大的 δ ($0.05 \leq \delta \leq 0.25$)，共格畸变的增大使系统总能量增加，以半共格代替共格能量会更低。

在半共格界面上，它们的不匹配可由刃型位错周期地调整补偿。



共 格 界 面

半 共 格 界 面

非 共 格 界 面

3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

对上部晶体，单位长度需要附加的半晶面数等于

$$\rho = \frac{1}{a_\alpha} - \frac{1}{a_\beta} \quad \text{即位错间距} \quad D = \frac{a_\alpha a_\beta}{a_\beta - a_\alpha} = \frac{a_\beta}{\delta}$$

共 格 界 面

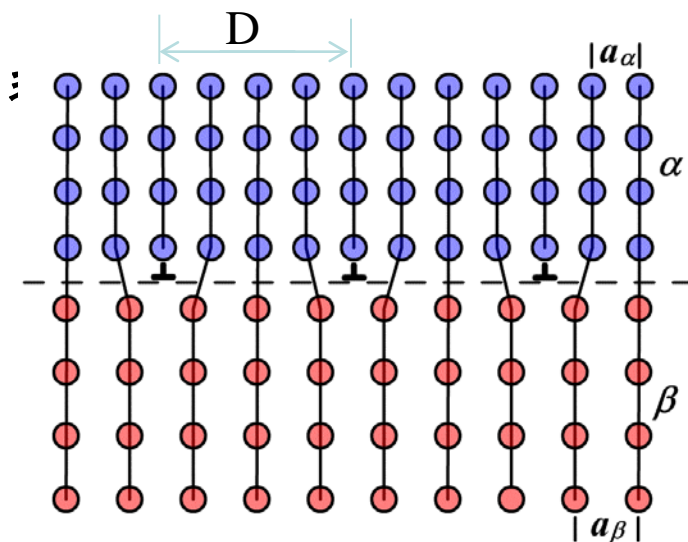
半共格界面

非共格界面

对小的 δ ，可近似写成：

$$D \approx b/\delta$$

在界面上除了位错核心部分以外，其它地方几乎完全匹配了。可见，当 δ 值很小时， D 很大，两相的界面趋向于完全共格，反之则 D 很小，以致失去了位错结构的物理意义，说明此时相界不能用位错结构来描述，此时应趋向于非共格界面。



3 界面结构

3.3 晶体中界面类型与结构

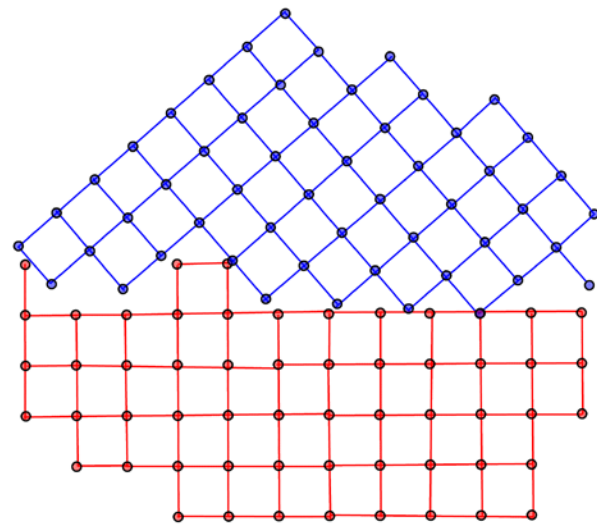
点阵失配度较大(如 $\delta = 0.25$)，则每隔4个面间距就有一个位错，导致位错失配的区域重叠，这样的界面属于非共格类晶界。

共 格 界 面

半 共 格 界 面

非 共 格 界 面

非共格界面的结构描述更复杂，但和大角晶界结构有许多共同的特征，如能量都很高(大约在 $500-1000\text{ m J/m}^2$)，界面能对界面取向不敏感等。



4 界面特性

4.1 晶界偏析

一般来说，晶界结构比晶内松散，溶质原子处在晶内的能量比处在晶界的能量要高，所以溶质原子有自发地向晶界偏聚的趋势，这就会发生**晶界偏析**。

● **晶界偏析**：在平衡条件下，溶质原子(或离子)在晶界处浓度偏离平均浓度。

● **偏析的自发趋势**：晶界结构缺陷比晶内多，溶质原子(或离子)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。

原子在晶界富集对材料很多物理化学现象起重要作用，例如晶界硬化、不锈钢的敏化、晶界腐蚀、粉末烧结过程和回火脆性、压敏性质、热敏性质等有重要作用。



4 界面特性

4.1 晶界偏析

- **偏析驱动力是内能差：** 设一个原子位于晶内(bulk)和晶界(grain-boundary)的内能分别为 E_b 和 E_g ，则偏析的驱动力为：

$$\Delta E_a = E_b - E_g \quad [1]$$

- **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 个位置的组态熵分别为 $k \ln W_b$ 和 $k \ln W_g$ ，则贡献偏析阻力是组态熵为(考虑与偏析驱动力方向相反，则为负值)：

$$\begin{aligned} \Delta S &= -(k \ln W_g - k \ln W_b) = k \ln \frac{N!}{P!(N-P)!} - k \ln \frac{n!}{Q!(n-Q)!} \\ &= k \ln \frac{N!}{P!(N-P)!} - \frac{Q!(n-Q)!}{n!} \end{aligned}$$

[2]



4 界面特性

4.1 晶界偏析

该分布状态下的吉布斯自由能为

$$\Delta G = \Delta E' - T\Delta S$$

[3]

应用斯特林公式 $\{ \ln x! \approx x \ln x - x \}$ 去解析式[2]，并将式[1]和[2]的解析式代入[3]，得：

$$\begin{aligned} \Delta G = & (PE_b - QE_g) - kT[N \ln N - n \ln n - P \ln P - (N - P) \ln(N - P) \\ & + Q \ln Q + (n - Q) \ln(n - Q)] \end{aligned}$$

[4]

平衡条件为：

$$\frac{\partial G}{\partial Q} = -E_g - kT \ln \frac{Q}{n - Q} = 0$$

[5]

$$\frac{\partial G}{\partial P} = E_b - kT \ln \frac{N - P}{P} = 0$$

[6]



4 界面特性

4.1 晶界偏析

式[5]+[6], 得: $E_b - E_g = kT \ln \left[\left(\frac{Q}{n-Q} \right) \left(\frac{N-P}{P} \right) \right]$ [7]

由[7]式可得: $\frac{Q}{n-Q} = \frac{P}{N-P} \exp \left(\frac{E_b - E_g}{kT} \right)$ [8]

当晶粒和晶界的溶质浓度比较小时, 用 C_g 及 C_0 表示晶界和晶内的溶质浓度, 则:

$$\begin{cases} \frac{Q}{n-Q} \approx \frac{Q}{n} = C_g \\ \frac{P}{N-P} \approx \frac{P}{N} = C_b = C_0 \end{cases} \quad [9]$$



4 界面特性

4.1 晶界偏析

令 ΔE 表示1mol原子溶质位于晶内及晶界的内能差：

$$\Delta E = N_A \Delta E_a = N_A (E_b - E_g) \quad [10]$$

则：

$$\frac{E_b - E_g}{kT} = \frac{\Delta E}{RT} \quad [11]$$

结合式[8]、[9]、[11]，有：

$$C_g = C_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad [12]$$



4 界面特性

4.1 晶界偏析

$$C_g = C_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

影响晶界偏析的因素

- **晶粒内的溶质浓度 C_0** : 晶界偏析随溶质的平衡浓度 C_0 增加而增加。
- **温度**: 随着温度增加, $T\Delta S$ 项影响增大, 溶质原子在晶内和在晶界的能量差别减小(ΔE 变小), 使偏析的趋势下降: 晶界偏析随温度升高而下降。但温度过低, 扩散受限制, 而晶界达不到较高的浓度 C 值。
- **溶质能量差 ΔE** : 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, (原子尺寸或价电子相差越大, 溶质在晶内的能量越大, ΔE 越大)。
- **界面能变化**: 能降低界面能的元素, 使溶质在晶界的能量越小, 易形成晶界偏析。



4 界面特性

4.1 晶界偏析

影响晶界偏析的因素

根据等温吸附方程

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln x} = -\frac{x}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right)$$

Γ_i 是偏析量, x 为溶质原子的平衡体积浓度, γ 为比界面能

$\partial \gamma / \partial x < 0$, 强化晶界偏析

$\partial \gamma / \partial x > 0$, 导致溶质晶界浓度低于晶内浓度。



4 界面特性

4.2 晶界迁移

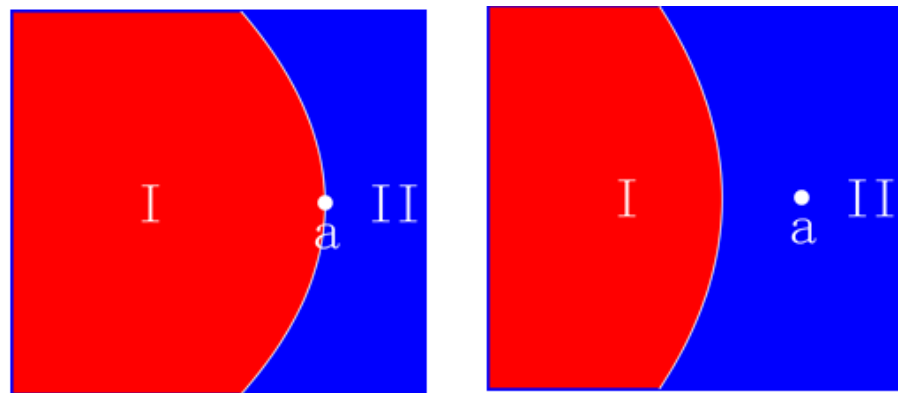
晶界迁移：可以定义为晶界在其法线方向上的位移，从微观上看，是通过晶粒边缘上的原子向其邻近晶粒的跳动实现的。

晶界迁移 — 原子跨越界面运动的结果。

典型情况：晶粒长大过程；相变过程。

如图，设想a为一曲面晶界上的原子，其受晶界两侧晶粒I、II中原子作用力(引力)，由于其周围II类原子多于I类，所以若a有足够动力，将跳入II，结果晶界就会向I方向移动，即曲率中心方向。

明显地，当晶界处于平直状态时，将停止迁移。



晶粒长大模型



4 界面特性

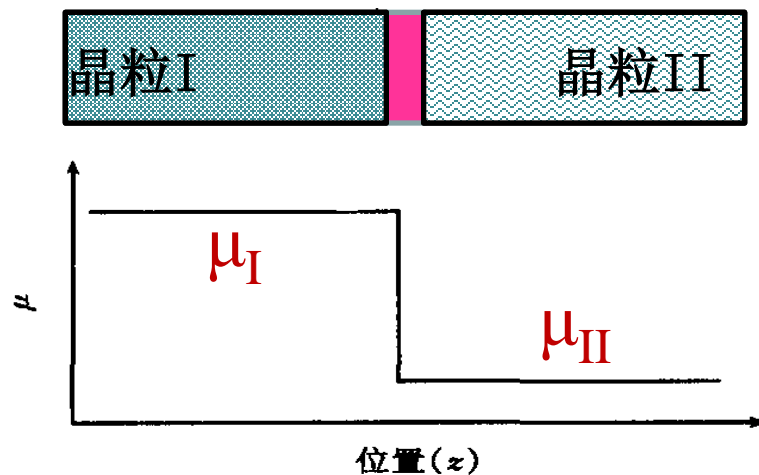
4.2 晶界迁移

● 晶界迁移速度

考虑两晶粒组成的界面，两晶粒的化学位为 $\mu_{\text{I}} > \mu_{\text{II}}$ ，作用于原子的力是吉布斯化学位梯度 $-d\mu/dx$ 。

于是当界面厚度为 λ ，则晶粒I的一界面原子受到的力：

$$F = \frac{\mu_{\text{II}} - \mu_{\text{I}}}{\lambda} = -\frac{\Delta\mu}{\lambda}$$



晶界的化学位差

4 界面特性

4.2 晶界迁移

● 晶界迁移速度

晶界迁移速度与原子迁移速度有关系：

$$v_{\text{晶界}} = -v_{\text{原子}}$$

原子的平均迁移速度又可表示为：

$$v = BF$$

B 是迁移率， F 为作用力，于是可得：

$$v_{\text{晶界}} = B \frac{\Delta\mu}{\lambda}$$

表明：晶界迁移速度取决于晶界两侧的化学位差和晶界原子的迁移率。



4 界面特性

4.2 晶界迁移

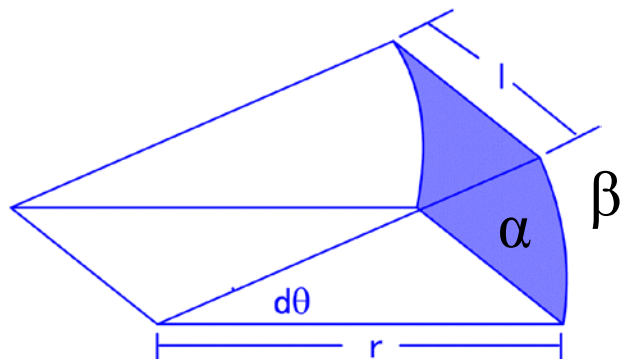
● 晶界迁移驱动力

两个驱动力：晶界曲率产生的化学位差和形变能。

[1] 晶界曲率产生的化学位差

当界面具有不为零的曲率时，界面张力将产生垂直于界面的分离分量，使界面两侧两相的压强不相等。

界面两侧的压强差成为**界面压强**。



在恒温恒容条件下，界面压强

$$P^\alpha - P^\beta = \gamma^\sigma \cdot dA/dV^\alpha \quad [1]$$

γ 和 A 分别为界面能和界面面积， dV 为体积增量



4 界面特性

4.2 晶界迁移

● 晶界迁移驱动力

[1] 晶界曲率产生的化学位差

对于任意空间曲面上的任意点O，O点上的面元**abcd**的面积为

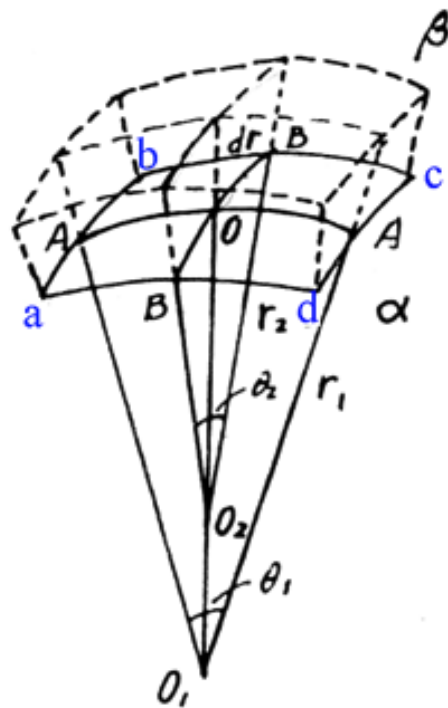
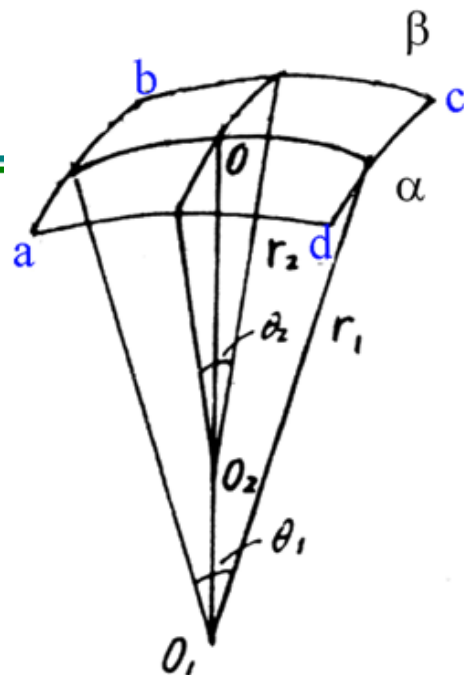
$$A_1 = r_1 \theta_1 r_2 \theta_2 \quad [2]$$

将面元沿通过O点的法线向 β 相移动 dr ，面元的面积变成

$$A_2 = (r_1 + dr) \theta_1 (r_2 + dr) \theta_2 \quad [3]$$

面元的增加量，[略去 $(dr)^2$ 的二级无穷小量]

$$\begin{aligned} dA &= A_2 - A_1 = (r_1 + r_2) \theta_1 \theta_2 dr \\ &= (1/r_1 + 1/r_2) A dr \end{aligned} \quad [4]$$



4 界面特性

4.2 晶界迁移

● 晶界迁移驱动力

[1] 晶界曲率产生的化学位差

对应于 dr 的体积增量

$$dV^\alpha = A dr \quad [5]$$

根据以上(Eqs.[1][4][5])的计算, 可以得到弯曲界面压强公式:

$$\Delta P = P^\alpha - P^\beta = \gamma dA/dV^\alpha = \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad [6]$$

这是通常所说的**杨-拉普斯(Young - Laplace)**公式, 是界面热力学的基本公式。

界面压强与曲率半径密切相关。

