
研究生教材

金属的晶界与强度

宋余九 编

西安交通大学出版社

内 容 简 介

本书是为金属材料学科硕士研究生学习“金属的晶界与强度”这一课程而编写的教材。全书共八章，较详细地介绍了小角晶界及大角晶界的结构和研究情况；晶界在固态相变及扩散过程中的作用；晶界在室温、高温、腐蚀介质下对强度、断裂的影响以及现代研究晶界的方法等。通过本书的学习可使读者对金属的晶界结构及材料沿晶断裂行为有一较为系统的全面的了解。

本书也可供冶金、金属材料、金属热处理、铸造、焊接、腐蚀与防护等专业从事金属材料研究的科技工作者学习参考。

金属的晶界与强度

宋 余 九 编

责任编辑 杨 玲

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁路28号)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

开本 850×1168 1/32 印张 5.25 字数: 130 千字

1937年9月第1版 1988年2月第1次印刷

印数: 1—3000册

ISBN7-5605-0016-1/TG-2

定价: 1.30元

《研究生教材》总序

研究生教育是我国高等教育的最高层次，是为国家培养高层次人才的人才。他们必须在本门学科中掌握坚实的基础理论和系统的专门知识，以及从事科学研究工作或担负专门技术工作的能力。这些要求具体体现在研究生的学位课程和学位论文中。

认真建设好研究生学位课程是研究生培养中的重要环节。为此，我们组织出版这套《研究生教材》，以满足当前研究生教学，主要是公共课和一批新型的学位课程的教学需要。教材作者都是多年从事研究生教学工作，有着丰富教学和科学研究经验的教师。

这套教材首先着眼于研究生未来工作和高技术发展的需要，充分反映国内外的最新学术动态，使研究生学习之后，能迅速接近当代科技发展的前沿，以适应“四化”建设的要求；其次，也注意到研究生公共课程和学位课程应有它最稳定、最基本的内容，是研究生掌握坚实的基础理论和系统的专门知识所必要的，因此在研究生教材中仍应强调突出重点，突出基本原理和基本内容，以保持学位课程的相对稳定性和系统性，内容有足够的深度，而且对本门课程有较大的覆盖面。

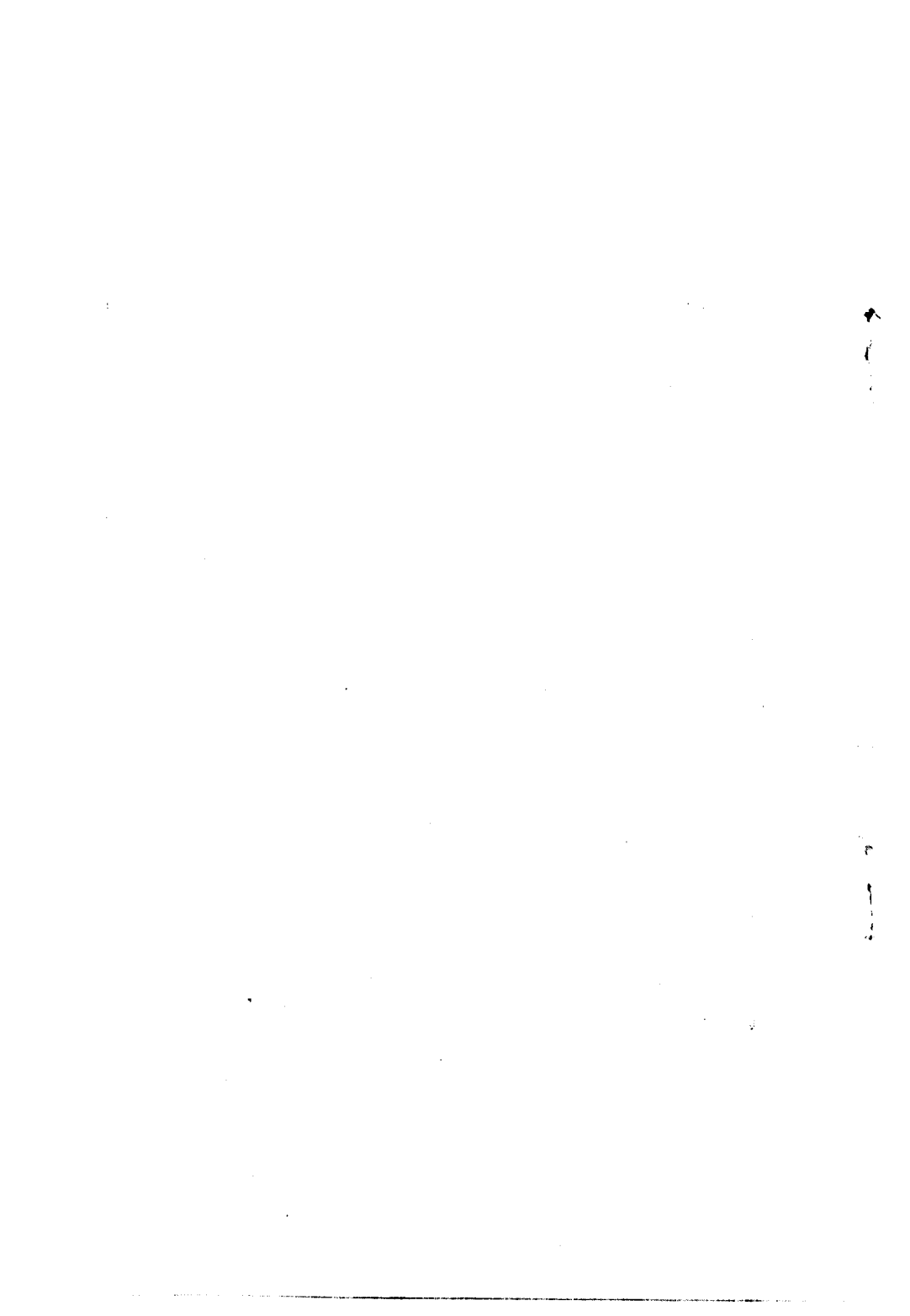
这套《研究生教材》虽然从选题、大纲、组织编写到编辑出版，都经过了认真的调查论证和细致的定稿工作，但毕竟是第一次编辑这样的高层次教材系列，水平和经验都感不足，缺点与错误在所难免。希望通过反复的教学实践，广泛听取校内外专家学者和使用者的意见，使其不断改进和完善。

西安交通大学研究生院

西安交通大学出版社

1986年12月

F635/12



前 言

材料科学是现代科学技术的重要支柱之一。人类使用材料已有悠久的历史，但是运用科学原理和手段研究材料、设计材料、正确合理地使用材料却是近百年的事。

金属材料是材料科学的主要研究对象。现在所使用的金属材料几乎都是多晶体，而多晶体的性能除了与晶体结构，组成体的形态、大小、数量及分布等有关外，还与晶界及相界的结构及其几何特性有关。因此研究晶界与材料性能的关系便成了材料科学的重要内容之一。

过去人们虽然已经注意到了晶界对材料性能的影响，但是由于研究技术的限制，因而使得对晶界的了解只能停留在粗浅阶段。随着现代科学技术的迅速发展，实验技术的不断进步，深入研究晶界已成为了可能。近廿年来国外技术刊物、学术会议都大量介绍了晶界及其与材料性能关系的研究情况，我国近几年来也开始了这方面的研究。

为了不断更新硕士生的教学内容，介绍科学技术发展的现状，作者近几年来收集了国内外关于晶界方面的研究论文和著作，编写出讲义，为金属材料学科硕士生开设“金属的晶界与强度”这门课程（必修或选修）。自1982年多次讲授以来，收到了较好效果。这次出版作者又对原讲义的内容进行了较大的修改与补充，增加了晶界与材料力学性能关系方面的研究成果，以使学生对金属材料的沿晶断裂有一较全面的了解。

全书共八章，分为三方面的内容。第一、二、三章介绍晶界特性；第四、五、六、七章介绍晶界与材料力学性能的关系；

第八章则叙述晶界研究的现代方法。本书讲授时数为20-25学时。

本课程是在机械类金属材料及热处理专业大学本科“金属学”、“金属热处理原理”，“金属材料”及“金属力学性能”等课程的基础上讲授的。由于作者水平有限，书中错误和不妥之处，还望读者批评指正。

本书审稿人陕西机械学院楼秉哲同志，对本书的出版提出了一些宝贵意见，在此作者表示衷心的感谢。

作 者

1987年7月

目 录

前言	(I)
绪论	(1)
第一章 小角晶界	(8)
§ 1 晶界自由度	(8)
§ 2 倾斜晶界	(10)
§ 3 扭转晶界	(12)
§ 4 小角晶界能	(13)
§ 5 小角晶界的形成及其显示方法	(17)
§ 6 小角晶界的移动	(19)
参考文献	
第二章 大角晶界	(21)
§ 1 重合点阵晶界	(21)
§ 2 “O”点阵理论	(29)
§ 3 晶界的旋错结构	(32)
§ 4 孪晶界与相界	(38)
§ 5 大角晶界能	(44)
参考文献	
第三章 晶界上原子的偏聚	(48)
§ 1 产生晶界偏聚的原因	(48)
§ 2 界面热力学	(50)
§ 3 晶界上溶质偏聚量的估算	(53)
§ 4 产生晶界偏聚的驱动力	(56)
§ 5 成分偏聚的促进作用	(57)

§ 6 晶界偏聚对材料性能的影响.....	(61)
-----------------------	--------

参考文献

第四章 晶界在固态相变和扩散中的作用.....	(64)
-------------------------	--------

§ 1 晶粒的几何形状.....	(64)
------------------	--------

§ 2 沉淀相的几何形状.....	(70)
-------------------	--------

§ 3 晶界对固态相变的作用.....	(74)
---------------------	--------

§ 4 晶界对扩散的影响.....	(77)
-------------------	--------

§ 5 晶界迁移.....	(82)
---------------	--------

参考文献

第五章 晶界在形变及断裂中的作用.....	(89)
-----------------------	--------

§ 1 晶界对滑移的势垒作用.....	(89)
---------------------	--------

§ 2 晶界附近的滑移现象及形变不均匀性.....	(92)
---------------------------	--------

§ 3 多晶体材料的沿晶断裂.....	(97)
---------------------	--------

§ 4 沿晶断时裂纹的形成.....	(101)
--------------------	---------

§ 5 疲劳破坏时的沿晶断.....	(105)
--------------------	---------

参考文献

第六章 晶界在高温蠕变中的作用.....	(107)
----------------------	---------

§ 1 晶界滑移.....	(107)
---------------	---------

§ 2 晶界滑移与微孔的形成及长大.....	(109)
------------------------	---------

§ 3 影响蠕变沿晶断的因素.....	(116)
---------------------	---------

§ 4 高温疲劳.....	(118)
---------------	---------

参考文献

第七章 晶界对金属腐蚀的影响.....	(123)
---------------------	---------

§ 1 晶界结构与腐蚀强度.....	(124)
--------------------	---------

§ 2 不锈钢的晶间腐蚀.....	(126)
-------------------	---------

§ 3 晶界对应力腐蚀及氢脆的影响.....	(129)
------------------------	---------

§ 4 影响应力腐蚀与氢脆的因素.....	(135)
-----------------------	---------

§ 5 腐蚀疲劳时的沿晶断裂.....	(138)
---------------------	---------

参考文献

第八章 表面及界面分析技术.....(143)

§ 1 概述.....(143)

§ 2 俄歇电子能谱分析.....(144)

§ 3 场离子显微分析.....(155)

参考文献

绪 论

实际使用的金属几乎都是多晶体。多晶体中各晶粒之间的交界称为晶界(相界)。多晶体的性能既与晶体结构有关,又与晶界结构有关。本世纪以来,人们就晶界对材料物理、化学性能的影响进行了大量研究。

本世纪初,许多学者认为晶界是由非晶体粘合物构成的,因此提出了非晶体粘合物学说。Rosenhain^[1]指出,多晶体的晶粒是由非晶态物质粘合起来的,低温下的非晶态粘合物较硬,不容易发生塑性变形,而晶体本身容易塑性变形。高温下这些粘合物迅速软化,所以材料的变形主要是沿晶界的粘滞性流动。非晶态学说持续了很长时间,1952年苏联学者 Одинг 和 Лозинский^[2,3]还引用了这一观点。他们将纯金属试样在真空中加热时发现,细晶粒金属试样失重比粗晶粒大,因此他们把这种现象解释为是由于晶界上非晶体粘合物蒸发所造成的。

非晶态学说在流行了40余年后被点阵过渡学说替代。1929年 Hargreaves 和 Hills 描写晶界上原子堆积特点时指出,晶界上原子的位置是由相邻晶粒的位向所决定。1950年 Chalmers 等^[4,5,6]指出,根据过渡点阵学说,晶界性质应该取决于相邻晶粒的位向差,晶界对晶体滑移起阻碍作用,其阻碍程度也取决于位向差。这一学说虽然有实验依据,但仍属理论推断,因为实际上无法观察晶界上原子的位置。

1948年 Mott^[7]为了解释高温蠕变时晶界的滑移和迁移,提出了大角晶界结构岛状模型。他提出,仅有1—2个原子厚度的晶界是由许多“小岛”组成,岛内原子排列十分整齐,并有明显

的轮廓与岛外原子排列混乱区分开，其晶界面投影如图 1 所示。

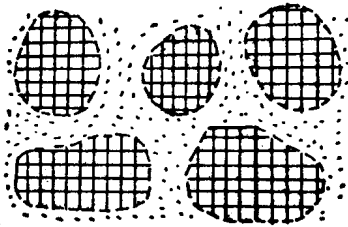


图 1 大角晶界岛状结构模型

岛内原子排列整齐区对滑移的阻力可以忽略，而岛外混乱区阻碍滑移进行。如果原子由于热激活使晶界发生局部熔化时，则此局部地区对变形的阻力消失。因此，由于热激活而熔化的晶界越多，例如接近熔点时，滑移速度越大。材料在高温

下的粘滞性流动就是混乱区原子由于热激活在外力作用下的定向流动。

1949 年我国科学家葛庭燧 (T.S.Kδ)^[8,9] 提出了晶界点缺陷模型。他用内耗法研究了纯铝(99.991%)、纯铜(99.999%)及纯铁等晶界的滑移激活能，证明了晶界滑移激活能与晶内扩散激活能几乎相等。因此提出了晶界上存在大量空位及间隙原子等点缺陷。

位错理论创立后，人们研究了晶界结构位错模型。实验证明，小角晶界是由一系列位错组成的，并且可以计算出晶界能。人们在研究了大角晶界位错结构后，也提出了许多晶界模型，下面仅介绍典型的几种。

1952 年 Chalmers^[10] 提出，大角晶界是位错交错排列的结果，如图 2(b)。1952 年 Smoluchowsky^[11] 提出，晶界是由一些位错集团组成的，

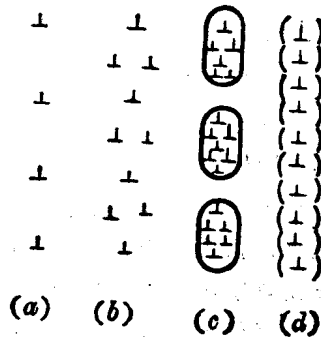


图 2 晶界结构的位错模型

如图 2(c)。1961 年李政民 (J.C.M.Li)^[12] 提出，晶界结构是一

系列密集排列的位错联结而成的板状结构，如图 2(d)。图 2(a) 是小角晶界位错模型。

这些理论后来都被逐渐放弃，因为如果大角晶界是由一系列位错组成的，那么位错间的距离 D 应随晶界两侧晶粒位向角的增加而减小，当位错间距小到无法区分出位错结构时，再用位错描述晶界便失去了意义。因此用位错描述大角晶界结构是困难的。

近 20 年来对晶界的研究有了很大进展。目前晶界研究大约按以下两个途径进行：一是用计算机模拟晶界上原子的排列，将计算结果与实际观察进行比较并加以修正；二是用实验方法直接观察晶界上原子排列的情况。

用计算机模拟晶界上原子排列的情况开始于本世纪 70 年代初，用这种方法可以模拟晶界原子排列，并计算晶界能及成分偏聚或偏析的大小。Weins^[13]、Hasson^[14] 等模拟了面心立方晶体的对称倾斜晶界，并计算了晶界能；Hashimoto 等^[15]模拟了重合晶界上存在的刃型位错，如图 3 所示。

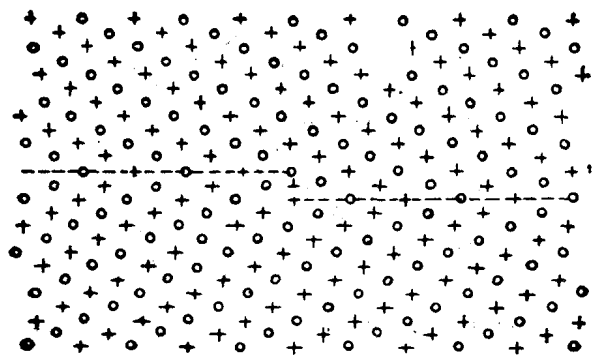


图 3 重合晶界($\Sigma=11$)上刃型位错的原子排列

晶界上成分偏析或偏聚对材料的性能有重要影响，但是以原

子尺度观察金属晶界上的成分偏析或至今尚不可能，偏聚虽然场离子显微镜能够观察到原子排列的情况，但不能确定出原子的浓度。用计算机可以计算成分偏析或偏聚的程度，模拟同类或异类原子间的结合状态。例如 Briant 和 Messmer^[16] 计算了镍晶界上的硫偏析，确定出 Ni_4S 形成后镍与周围镍原子的结合变弱。木村等^[17] 研究了铁晶界上磷偏析形成 Fe_3P 后，使铁原子与周围铁原子结合力变弱的情况。

用实验方法观察晶界是从光学显微镜开始的。光学显微镜、热电显微镜、超声显微镜、扫描电镜、低倍透射电镜等都只能从宏观上研究晶界的几何特性、晶界运动等，而高分辨透射电镜可以间接分析晶界结构。Balluffi^[18] 等研究了大角晶界受力后原子的位置偏移。Pond 及 Smith^[19] 研究了不锈钢孪晶原子的排列情况，发现用二次衍射条纹可以确定共格晶界的这一特点。Mori 和 Tangri^[20] 用透射电镜观察了金重合晶界 ($\Sigma=11$) 上的位错排列，如图 4 所示。

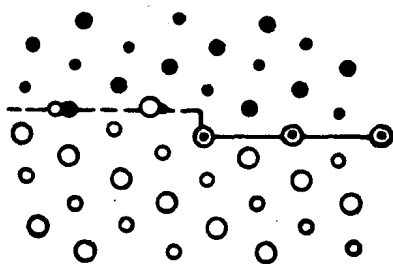


图 4 金重合晶界上 ($\Sigma=11$) 的位错分布

用场离子显微镜可以直接观察试样顶端的原子排列情况，图 5 是钨的晶界场离子显微照片。

除了研究结构之外，研究晶界与材料性能间的关系也是现代

晶界研究的重要课题之一。晶界在以下三个方面对材料性能有影响。

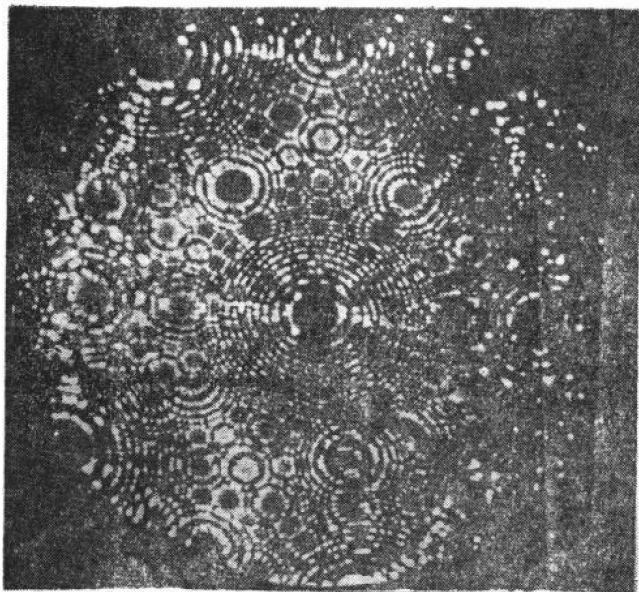


图 5 钨多晶体场离子的显微照片（粗线是晶界）

(1) 晶界结构。晶界结构复杂，多种多样，所以晶界性质也各不相同。小角晶界与大角晶界性质不同，大角晶界中的孪晶界与紊乱晶界性质也不相同。晶界上的空位、间隙原子、位错、旋错、偏聚或偏析等缺陷都会导致晶界性质发生变化。

(2) 晶界几何形状。晶界是面缺陷，对于一颗晶粒的晶界面而言，晶界是三维空间面，几何形状复杂，存在弯折和台阶，走向也不相同。晶界几何形状对材料性能有直接影响，例如晶界位向相同，但走向不同时晶界能以及晶界受腐蚀的情况将发生很大变化。

(3) 晶界位向。晶界位向取决于相邻晶粒的位向差，用具有不同位向的两颗晶粒试样进行试验，结果表明，晶界滑移，腐蚀、

沿晶断、偏聚或偏析等的程度显著不同。

此外环境介质对晶界性质也有影响。高温下晶界区熵值将发生变化，温度超过 $0.77T_{\text{熔}}$ 时晶界区可能发生相变；高压下或强磁场中晶界结构也可能发生变化。

晶界研究的最终目的是找出晶界与材料性能的关系，从而实现控制晶界、设计晶界，按照人们所希望的晶界，设计与制造材料，为实现材料成分、组织及性能的定量设计创造条件。

参 考 文 献

- [1] W. Rosenhain and J.C.W. Humphrey: *J. Iron and Steel Inst.*, vol. 87, 1913, P.219
- [2] И. А. Одинг и М. Г. Лозинский: Доклады Академии наук СССР, Том L×××VI, №.4, 1952, P.707
- [3] М. Г. Лозинский: Доклады Академии Наук СССР, Том L×××II, №.1, 1952, P.53
- [4] C.G.Dunn et al.: *J. Metals*, vol. 2, 1950, P. 1245
- [5] K.T. Aust and B.Chalmers: *Proc. Roy. Soc.*, A201, 1950, P.210
- [6] K.T. Aust and B. Chalmers: *Proc. Roy. Soc.*, A204, 1950, P. 359
- [7] N.F.Mott: *Proc. Phys. Soc.*, vol. 60, 1948, P. 391
- [8] T.S.Kê: *J. Appl.Phys.*, vol. 20, 1949, P. 274
- [9] T.S.Kê: *Phys. Rev.*, vol. 71, 1947, P. 533
- [10] B.Chalmers: *Prog. Metals Physics*, vol. 3, 1952, P. 293

- [11] R.Smoluchowsky: *Phys. Rev.*, vol. 87, 1952, P. 482
- [12] J.C.M.Li: *Appl. Phys.*, vol. 32, 1961, P. 525
- [13] M.J.Weins: *Surface Science*, vol. 31, 1972, P. 138
- [14] G. Hasson, J. B. Guillot, B. Baroux and C. Goux: *Surface Science*, vol. 31, 1972, P. 115
- [15] M. Hashimoto, H. Ichinose, Y. Ishida, R. Yamamoto and M. Doyama: *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 19, 1980, P. 105
- [16] C. L. Briant and R. P. Messmer: *Phil. Mag.*, vol. 42, 1980, P. 569
- [17] 鈴木茂 安彦謙次 木村宏: 「日本金属学会シンポジウム」, 日本金属学会, 1980
- [18] R. W. Balluffi Y. Komen and T. Schober: *Surface Science*, vol. 31, 1972, P. 68
- [19] R. C. Pond and D. A. Smith: *Canadian Metall. Quarterly*, vol. 13, 1974, P. 39
- [20] T. Mori and K. Tongri: *Met. Trans.*, vol. 10A, 1979, P.733

第一章 小角晶界

根据相邻两晶粒间位向差的不同将晶界分为小角晶界与大角晶界。位向差约小于 15° 的称为小角晶界，位向差约大于 15° 的称为大角晶界。这两种晶界结构完全不同。

小角晶界结构模型最早是 Burgers 和 Bragg 于 1940 年提出的，1950 年被 Read 和 Shockley 发展到现在的程度。1959 年 Amelinckx 和 Dekeyser 用实验予以证实。

小角晶界分为倾斜晶界和扭转晶界。倾斜晶界由一系列刃型位错组成，扭转晶界由螺型位错组成。在某些结构中，例如体心立方点阵，旋转轴为 $[001]$ 时可能包含符号交替变化的一组螺型位错，但它们的合是零。

§ 1 晶界自由度

二维晶界有两个自由度，其独立变数一个是位向角 θ （或称旋转角），另一个是方向角 ϕ （即晶界与一颗晶粒的位向角），如图 1-1 所示。从图中可以看出，位向角相同的晶界，方向角不一定相同，所以二维晶界有两个自由度。

三维晶界有五个自由度，也用位向角和方向角表示。三个相邻晶粒、位向角有三个独立变数，方向角有两个独立变数，共计五个独立变数。图 1-2 示出了方向角的独立变数。假如将三维晶体沿 $x-z$ 面切开，使右半部分绕 x 轴旋转，则形成两个错配晶体，此时晶界面存在于 $x-z$ 平面上。同样使右半部分绕 z 轴旋转也可以形成两个错配晶体，此时改变了晶界走向，但绕 y 轴旋转时不能