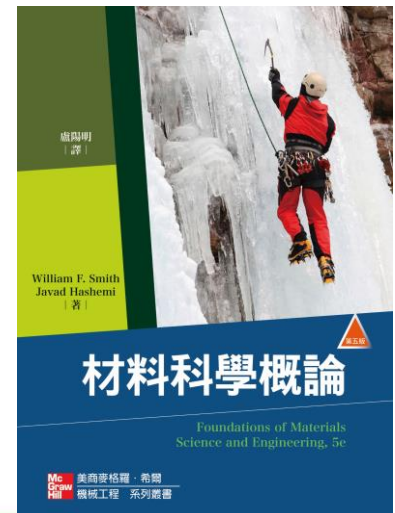


CHAPTER 4

凝固與結晶缺陷

Solidification and Crystalline Imperfections



金屬的凝固

- 金屬熔化是為了要製造成品以及半成品。
- 凝固的兩個步驟：
 - **成核現象**：核形成。
 - 成長核：**核成長為結晶體**。
- 熱梯度的定義為每個晶粒的形狀。

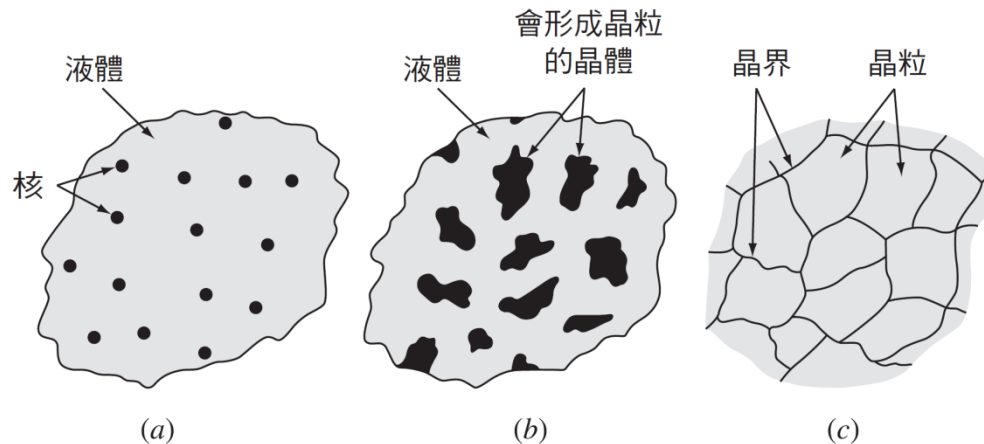


圖 4.2 金屬凝固之步驟：(a) 核形成；(b) 核成長為晶體；(c) 晶體結合而形成晶粒與晶界。注意晶粒方位排列是隨機的。

穩定核的形成

- 兩個主要機制：**同質**和**異質**。
- **均質成核**：
 - 開始和最簡單的例子。
 - **金屬本身**提供原子形成原子核。
 - 金屬，當**過冷**時，會有一些移動慢的原子互相結合形成核。
 - 若原子群的大小達到臨界尺寸時，則會形成**晶體**。而其他的將會被熔解。
 - 原子群超過臨界尺寸的稱為**核**。

異質成核

- 異質成核發生在液體表面上的結構材料。例如**不溶性雜質**。
- 此結構稱為**核劑**，穩定核所需要的能量較低。
- 成核劑同時也降低了臨界尺寸。
- 凝固只需要較小的過冷溫度。

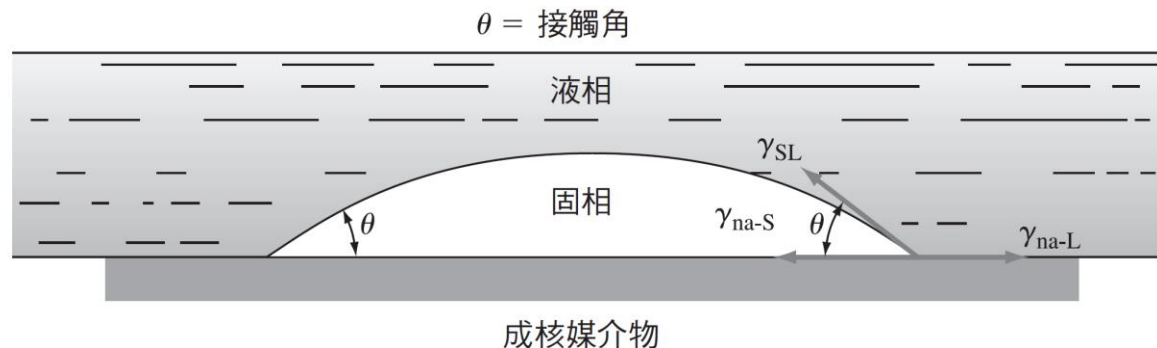


圖 4.6 成核媒介物的異質成核作用。na 代表成核媒介物，SL 代表固相—液相，S 代表固相，L 代表液相； θ 代表接觸角。

(資料來源：J. H. Brophy, R. M. Rose, and J. Wulff, *Structure and Properties of Materials*, vol. II: "Thermodynamics of Structure," Wiley, 1964, p. 105.)

晶體的成長和晶粒構造的形成

- 晶體核成長為**不同方向**。
- 當晶體完全凝固時，結晶邊界的形成**晶界**。
- 凝固金屬的晶體稱為顆粒（**晶粒**）。
- **晶粒被晶界所隔離**。
- 更多的核位置可用，更多晶粒所組成。

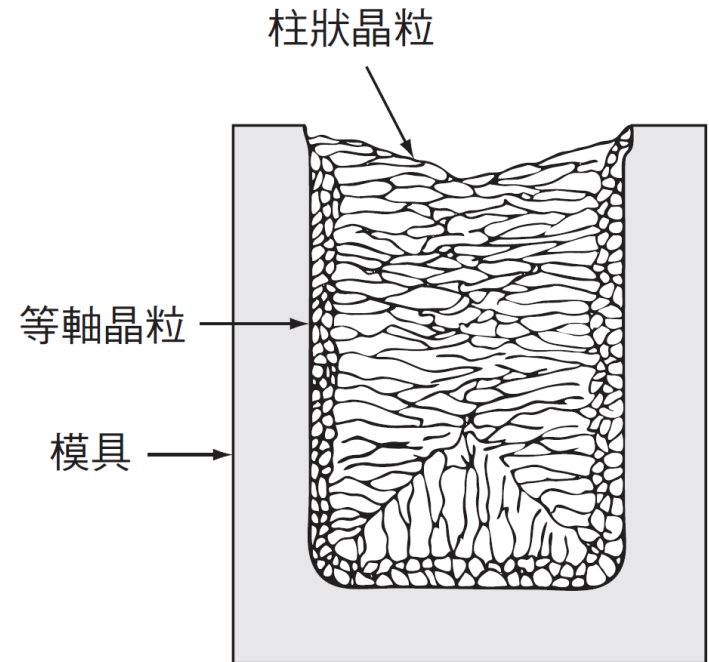
結晶的類型

- **等軸晶粒：**

- 結晶體往各方向**均衡**生長
- 造成**高濃度**核集中
- 例：**冷模壁**

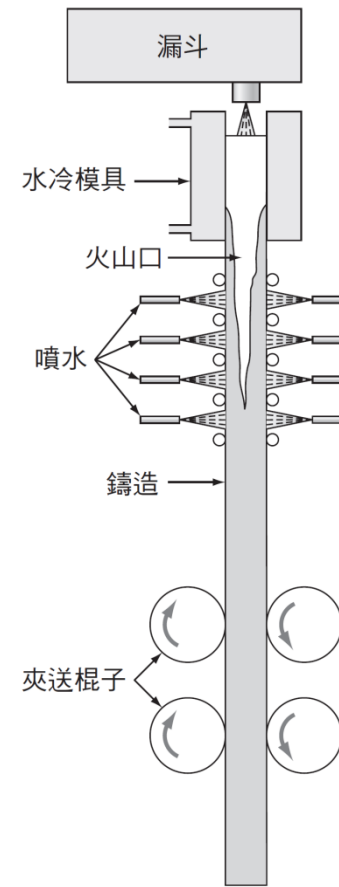
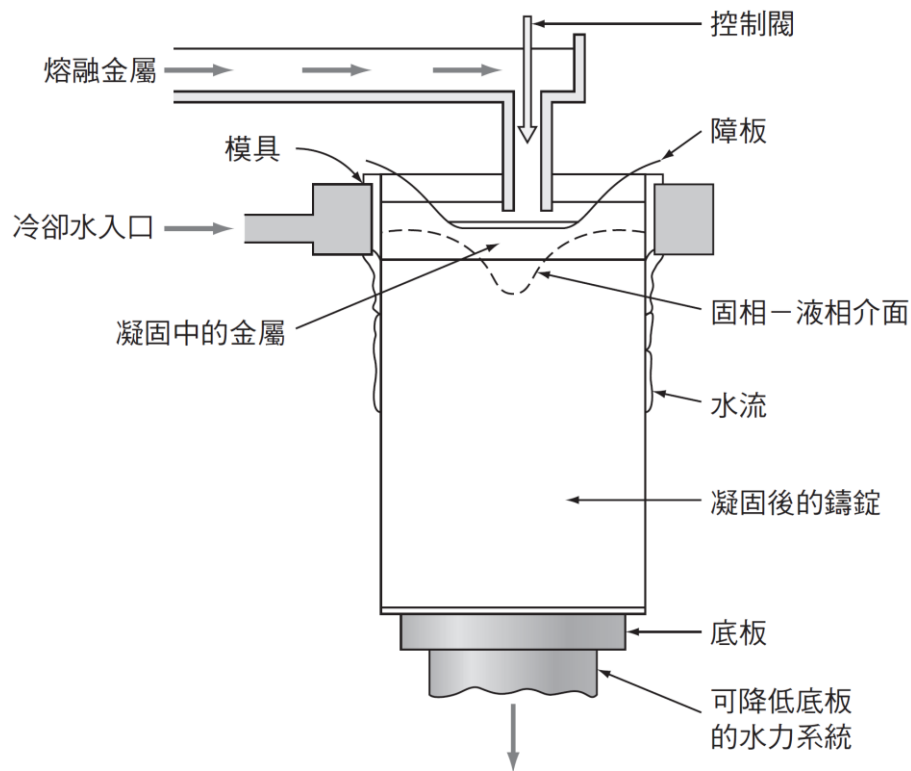
- **柱狀晶粒：**

- 一種**長且薄**的粗晶粒。
- 沿垂直模壁面方向成長
- 在很陡的溫度梯度生成 (**溫差大**)
- 例：晶粒遠離模壁。



工業鑄造

- 工業界利用**鑄造**的方式將金屬與合金鑄造成各種所需要的形狀。



模具詳圖

圖 4.8 直接冷卻半連續鑄造方式鑄造的鋁合金鑄錠。

工業鑄造的晶粒構造

- 為了要得到晶粒尺寸的鑄錠，加入**晶粒細化劑**。
- 例如:鋁合金，會加入**鈦**、**硼**或**鋇**等元素。

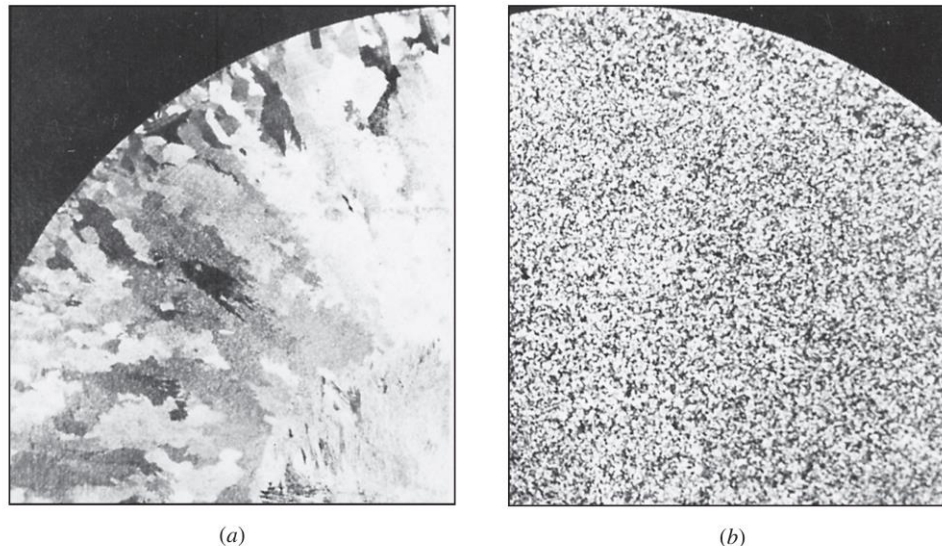


圖 4.10 兩個由直接冷卻半連續鑄造而成之 6063 鋁合金 ($\text{Al}-0.7\% \text{Mg}-0.4\% \text{Si}$) 6 英吋鑄錠橫截面圖片。(a) 未添加晶粒細化劑，於中心處具柱狀晶粒與羽毛狀晶體；(b) 添加晶粒細化劑，表現出細且等軸的晶粒構造 (Tucker's 試劑；實際尺寸)。

(資料來源：“Metals Handbook,” vol.8, 8th ed., American Society for Metals, 1973, p.164.)

單晶的凝固

- 高溫抗潛變燃氣渦輪葉片是以單晶材料所製成。
- 單晶有高溫抗變性。
- 在成長單晶結構時，凝固過程中只能允許一個核成長。
- 就必須要使固相、液相之間的界面溫度略低於固相的熔點。

Czochralski 法製造

- 最常被用來製造高品質矽單晶。
- 將具有特定方向之高品質種晶一邊旋轉一邊降入熔融液中。
- 種晶將會持續地旋轉並且緩慢由熔融液中升起。

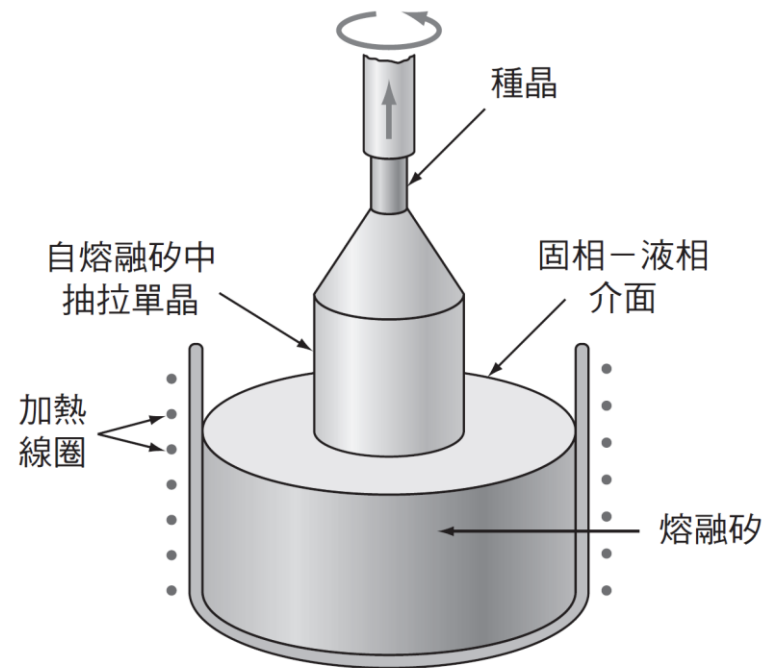


圖4.13 使用 Czochralski 法製造矽單晶。

金屬固溶體

- 合金，指**兩種以上**(包括兩種)之金屬或金屬與非金屬**混合物**。
 - 彈殼黃銅為70wt%銅和30%鋅之二元合金。
 - 製造噴射引擎零件之鎳基超合金英高鎳718，其合金組成元素高達10種。
- 合金類型中最簡單的就是**固溶體**。

置換型固溶體

- 溶質原子**取代**母元素溶劑原子
- **結晶構造並沒有任何改變**
- 晶格可能因為這個溶質原子的存在而產生**扭曲**
- 通常一個元素可以溶解在另一種元素中的原子分率變化，從**幾個百分比到百分之百**

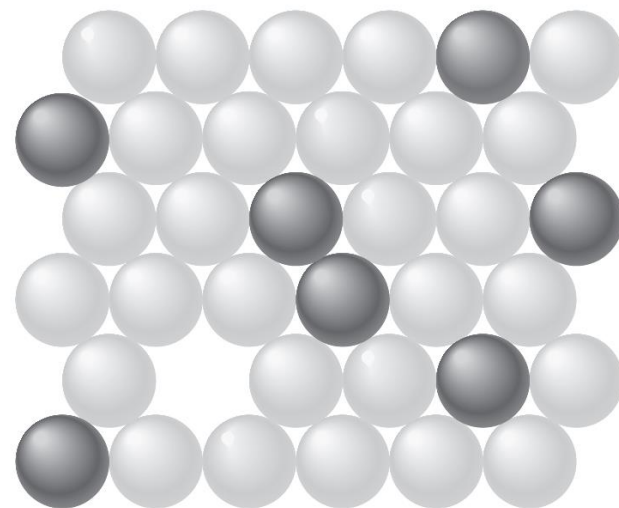


圖 4.14 置換型固溶體。圖中深色和淺色的圓圈代表不同元素的原子。圖中的原子平面為 FCC 晶格的 (111) 面。

置換型固溶體

- **固溶度**(如同溶液的溶解度)。
- 兩元素之間原子**直徑差異不大**。
- 兩元素**晶體結構相同**。
- 兩元素**電負度**值不能相距過大以避免形成化合物。
- 兩元素應該有**相同價數**。

格隙型固溶體

- 溶質原子會**進入**溶劑原子之間的空隙中。
- 溶劑原子之量，應遠遠大於溶質原子。
- **碳**原子能以 2.08 % 最大值呈格隙型的形式溶解於**鐵**中。

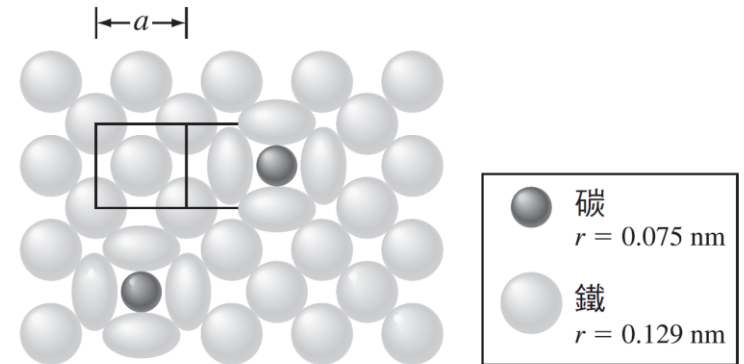


圖 4.15 溫度高於 912°C 之碳 – FCC γ 鐵格隙型固溶體 (100) 面。注意，碳原子插入 0.053 nm 半徑空孔情況下，圍繞於碳原子（半徑 0.075 nm ）周遭之鐵原子（半徑 0.129 nm ）的扭曲情形。

（資料來源：L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., p.113.）

結晶缺陷

- 許多結晶晶體都不是完美的
- 缺陷會影響晶體的許多物理及機械特性
- 缺陷根據幾何形狀分成
 - 零維或稱點缺陷
 - 一維線缺或稱線缺陷(差排)
 - 二維缺陷
 - 三度空間的巨觀缺陷或大量缺陷

點缺陷 - 空位

- 原本該有原子的位置上卻不存在原子。
- 原來存在結晶體內因原子移動度所引起之原子重新排列。
- 可藉由塑性變形、急速冷卻使空位成形，亦可藉中子等高能粒子碰撞造成。

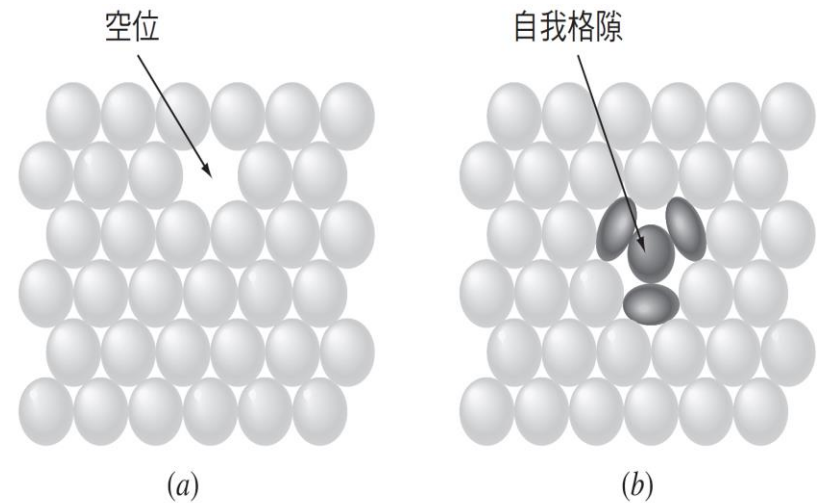
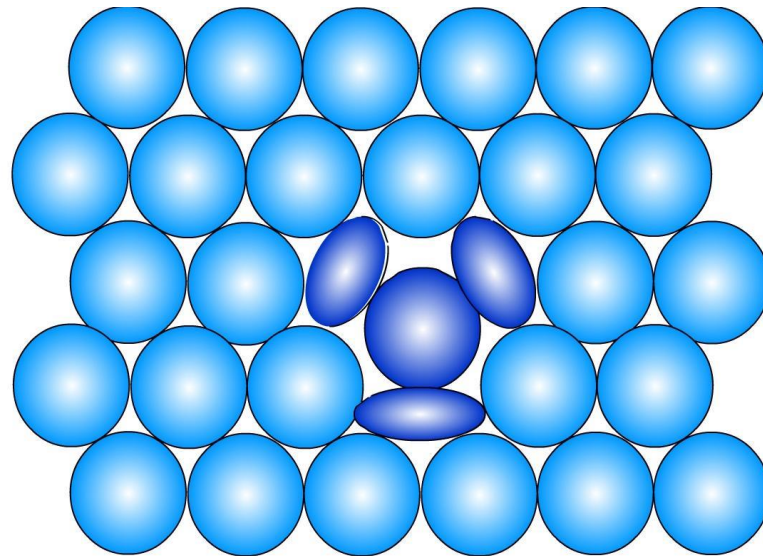


圖 4.16 (a) 空位點缺陷；(b) 緊密堆積金屬晶格內的自我格隙點缺陷。

點缺陷 – 自我格隙

- 晶體內的原子也有可能於正常原子位置內佔據格隙位置。
- 可藉由**輻射**的方式來產生此種結構。
- 因為會造成**結構的扭曲**。



離子晶體-點缺陷

- 離子結晶體必須維持電中性。
- 兩帶相反電荷離子消失，便產生一陽離子一陰離子雙空位，稱為**蕭特基缺陷**。
- 法蘭克缺陷**是帶正電陽離子移動至離子晶體內的格隙位，於正常離子上出現一陽離子空位。

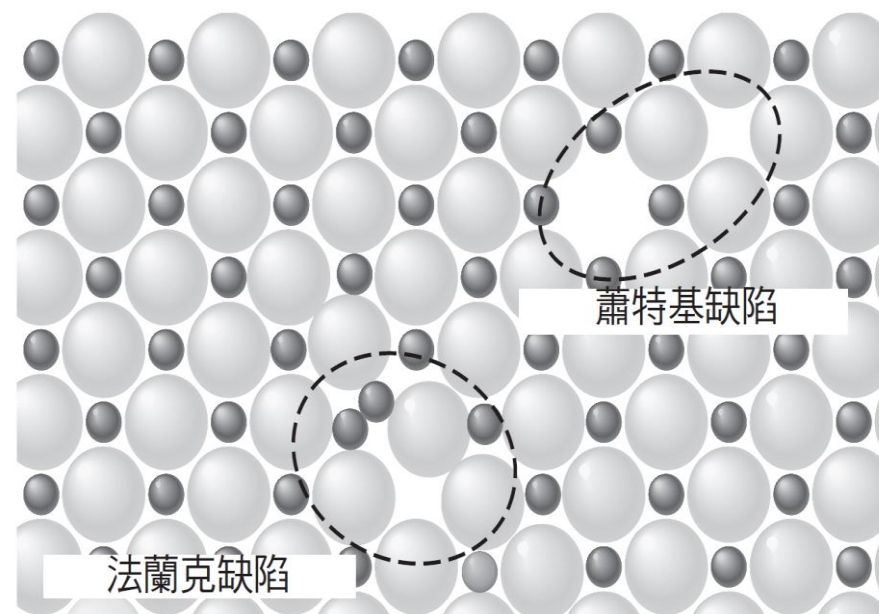
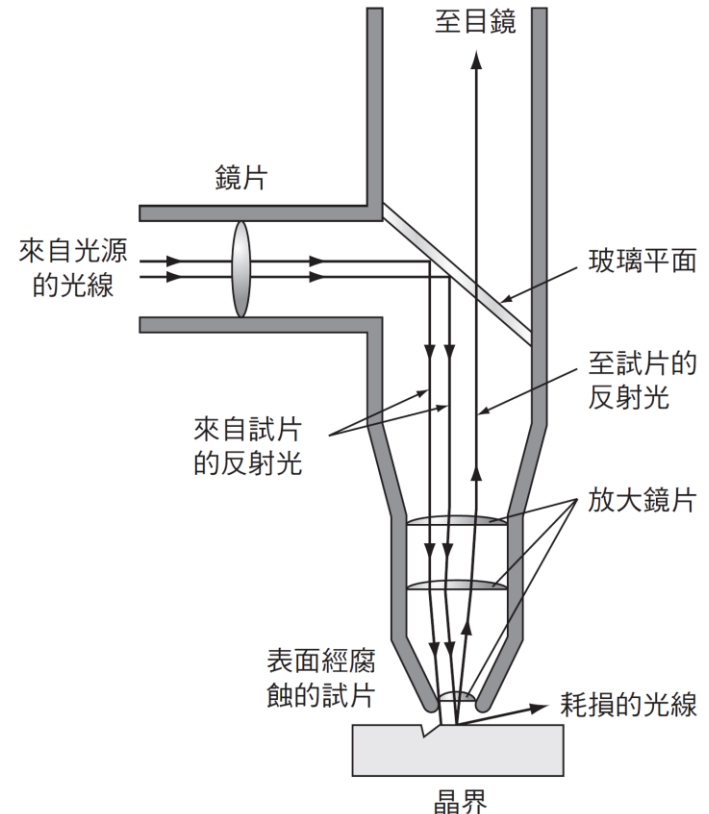


圖 4.17 具有蕭特基缺陷與法蘭克缺陷的離子晶體。

(資料來源：Wulff et al., *Structure and Properties of Materials*, vol. I: "Structure," Wiley, 1964, p.78.)

觀測晶界 – 金相學

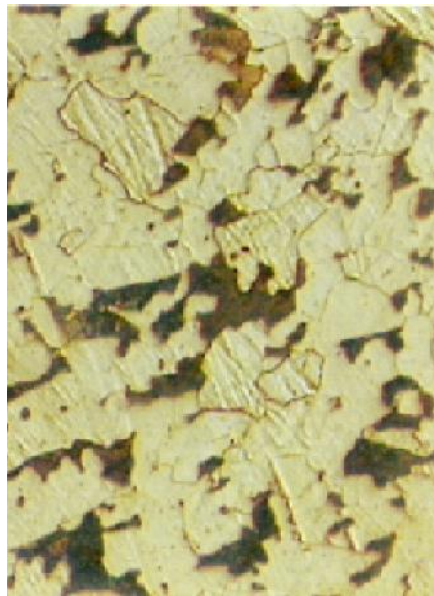
- 觀察晶界，金屬樣品必須首先安裝方便處理。
- 研磨階段之後的為數次的拋光階段（通常是4個），能夠將拋光研磨過程中形成的垂直表面刮痕去除。
- 然後表面化蝕刻。
- 晶界的腐蝕速率將比晶粒要來得快
- 在可見光下，利用金相顯微鏡觀察（倒置顯微鏡）。



蝕刻的影響



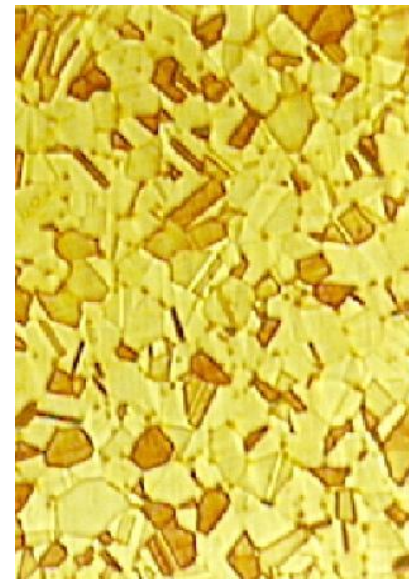
未腐蝕鋼
200 X



腐蝕鋼
200 X



未腐蝕的黃銅
200 X



腐蝕的黃銅
200 X

掃描電子顯微鏡(SEM)

- 電子槍將會產生**電子束**。
- 低角度之反射電子將會和試片表面凸起物進行反應，產生**二次電子**
- 產生二次電子，出現電子訊號
- 出現電子訊號，然後就可以產生影像。

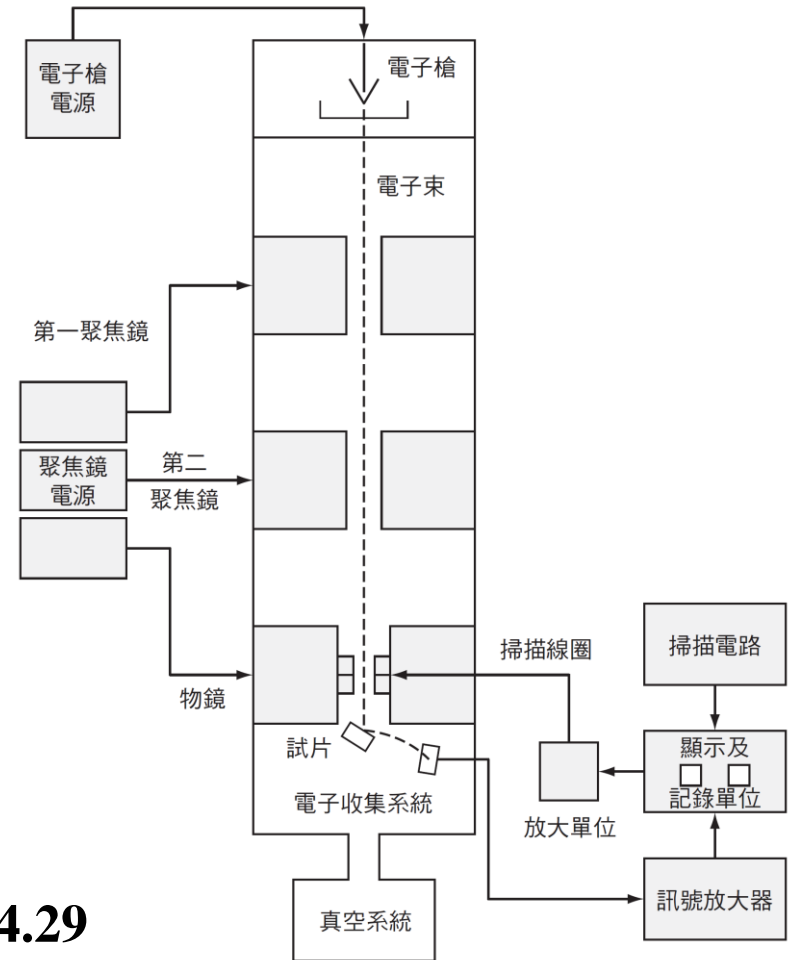


圖4.29

SEM分析

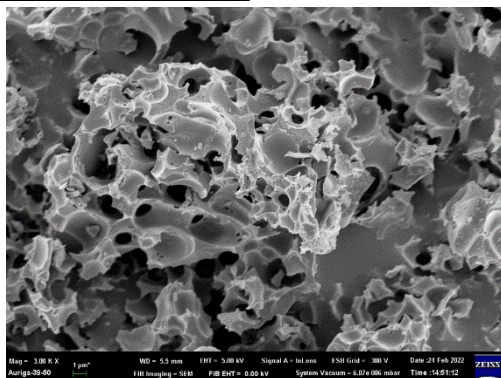
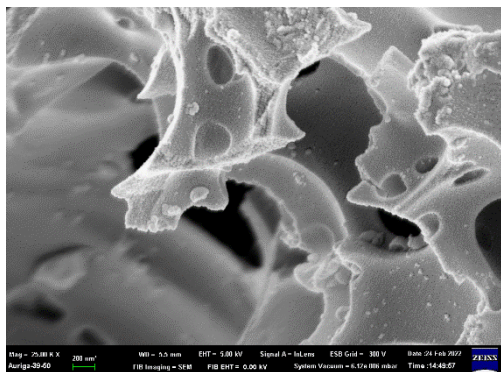


圖1.竹材在不同BC/KOH質量比1:3下活化的形貌

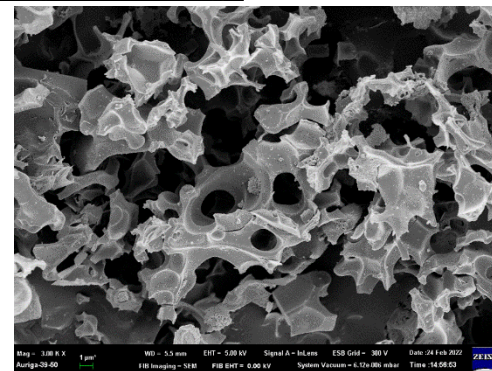
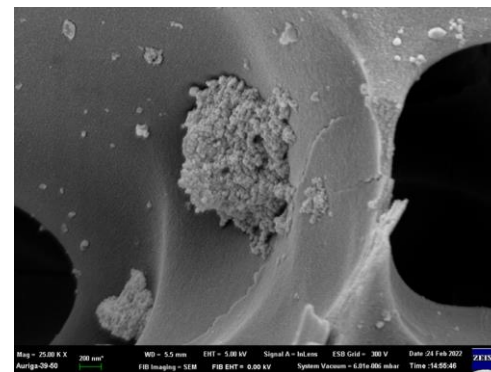


圖2.竹材在不同BC/KOH質量比1:4下活化的形貌

穿透式電子顯微鏡 (TEM)

- 穿透式電子顯微鏡中的**電子束**是將鎢絲的頂部加熱後發散，產生**加速電壓**（通常是從**100 到300 kV**）。
- **電磁線圈**用於凝結電子束，然後**穿透**放於**樣品**區的薄樣。
- 晶體中原子排列的差異將導致電子散射。

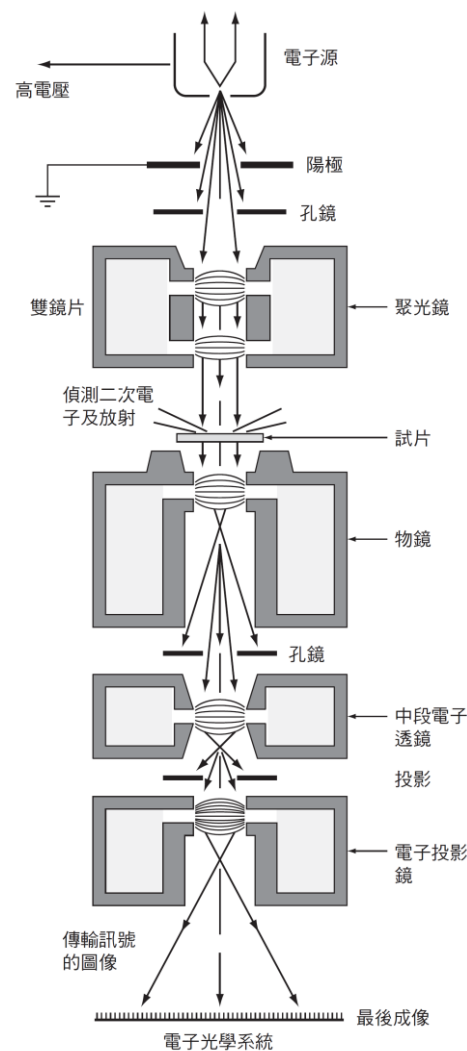
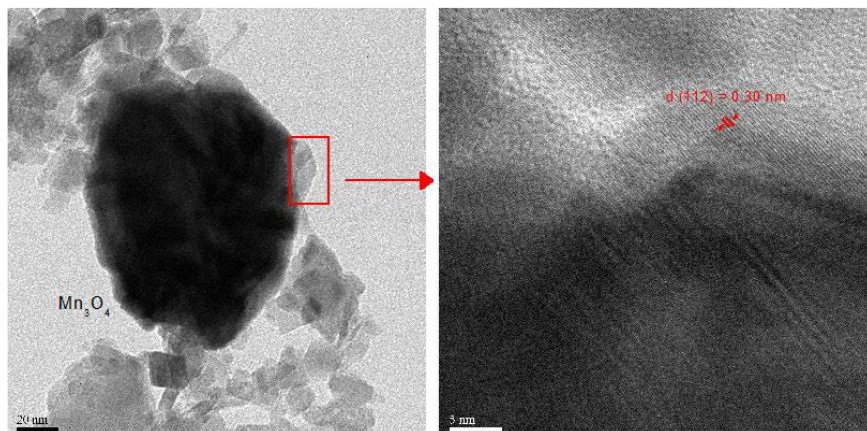


圖4.32

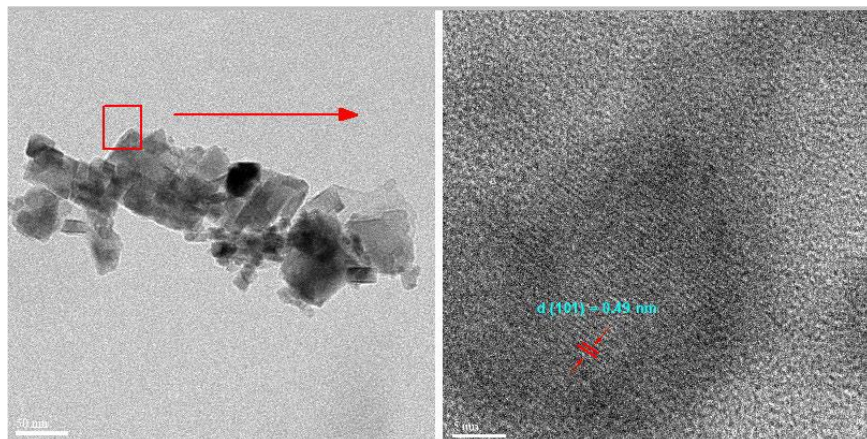
TEM 分析



◆ 右圖 3 cm (電腦螢幕上)

相當 5 nm, 放大倍率???

$$3 \text{ cm} / 5 \text{ nm} = 6,000,000 \text{ 倍}$$



◆ 左圖 2 cm (電腦螢幕上)

相當 20 nm, 放大倍率???

$$2 \text{ cm} / 20 \text{ nm} = 1,000,000$$

倍

不同熱處理溫度製備 Mn_3O_4 之TEM分析
(a-b)室溫、(c-d)100 °C

原子力顯微鏡 (AFM)

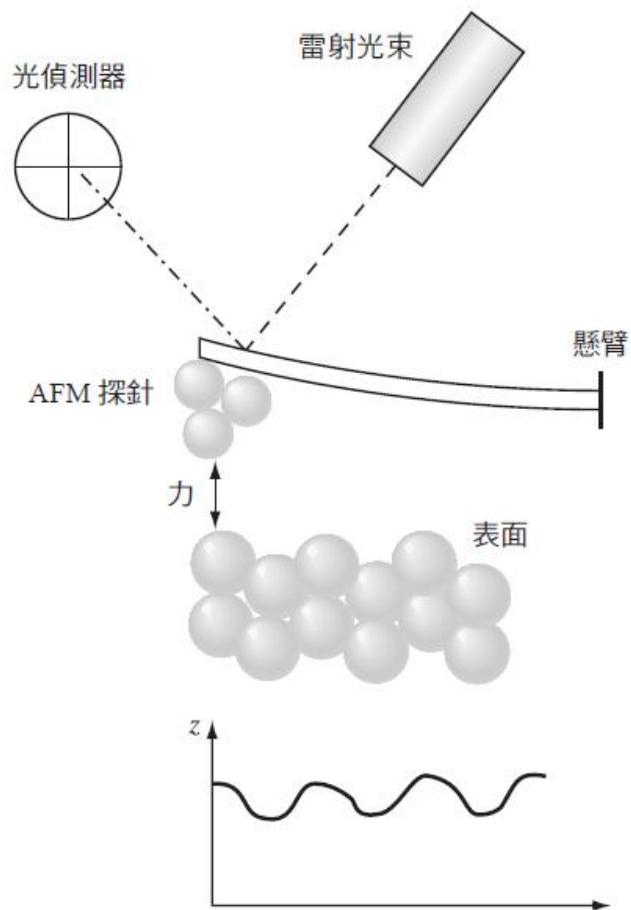


圖 4.38 原子力顯微鏡技術示意圖。

AFM分析

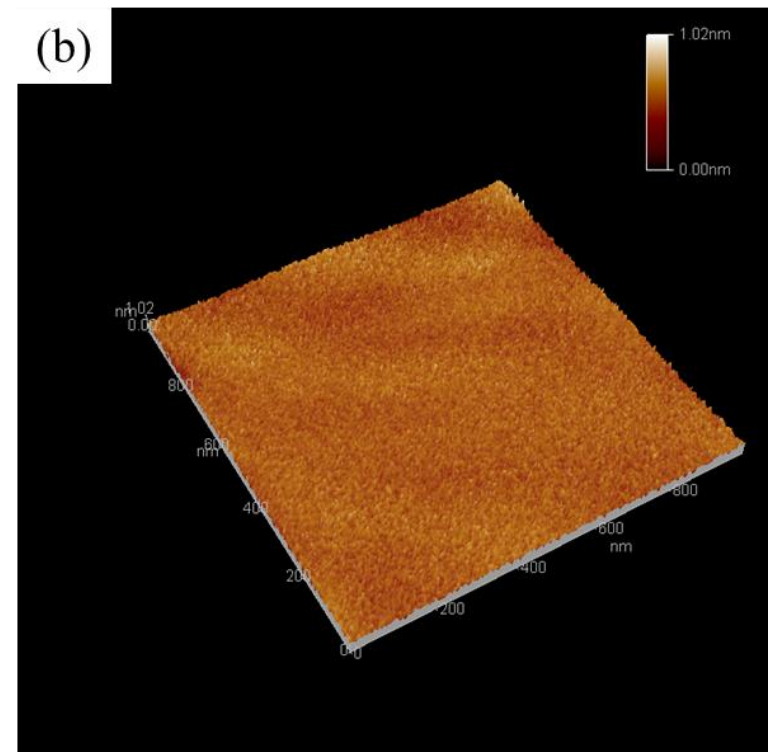
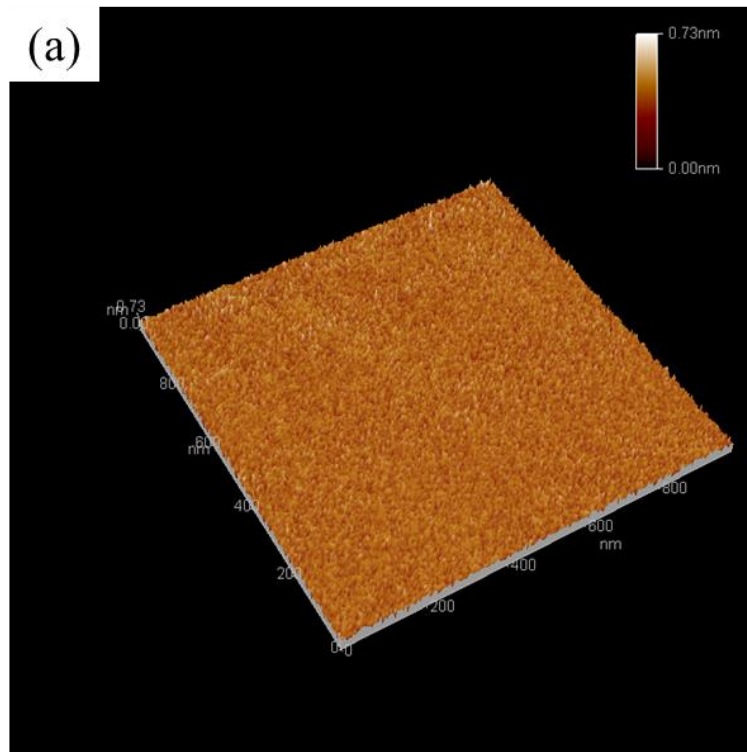


Figure The atomic force microscopy (AFM) image of the as-prepared nanohybrid silica polyacrylate coating films. (a) Without adding DFMA and (b) DFMA/MMA weight ratio of 1:5.