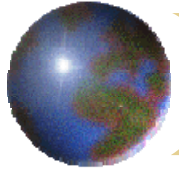


工程材料

第四章 固體中之不完美性

(Imperfections in Solid)



第四章 固體中之不完美性(Imperfections in Solid)

4.1 簡介

- 所有材料都會含有大量不同種類的缺陷或不完美性，缺陷的影響並非都是不好
- 「晶體缺陷」，晶體的不完美性包括點缺陷（1~2個原子位置）、線缺陷（或一維）和二維的界面缺陷或邊界缺陷

4.2 金屬中的點缺陷

- 最簡單的點缺陷為空位或空晶格位置如圖4.1，所有結晶固體皆有空位

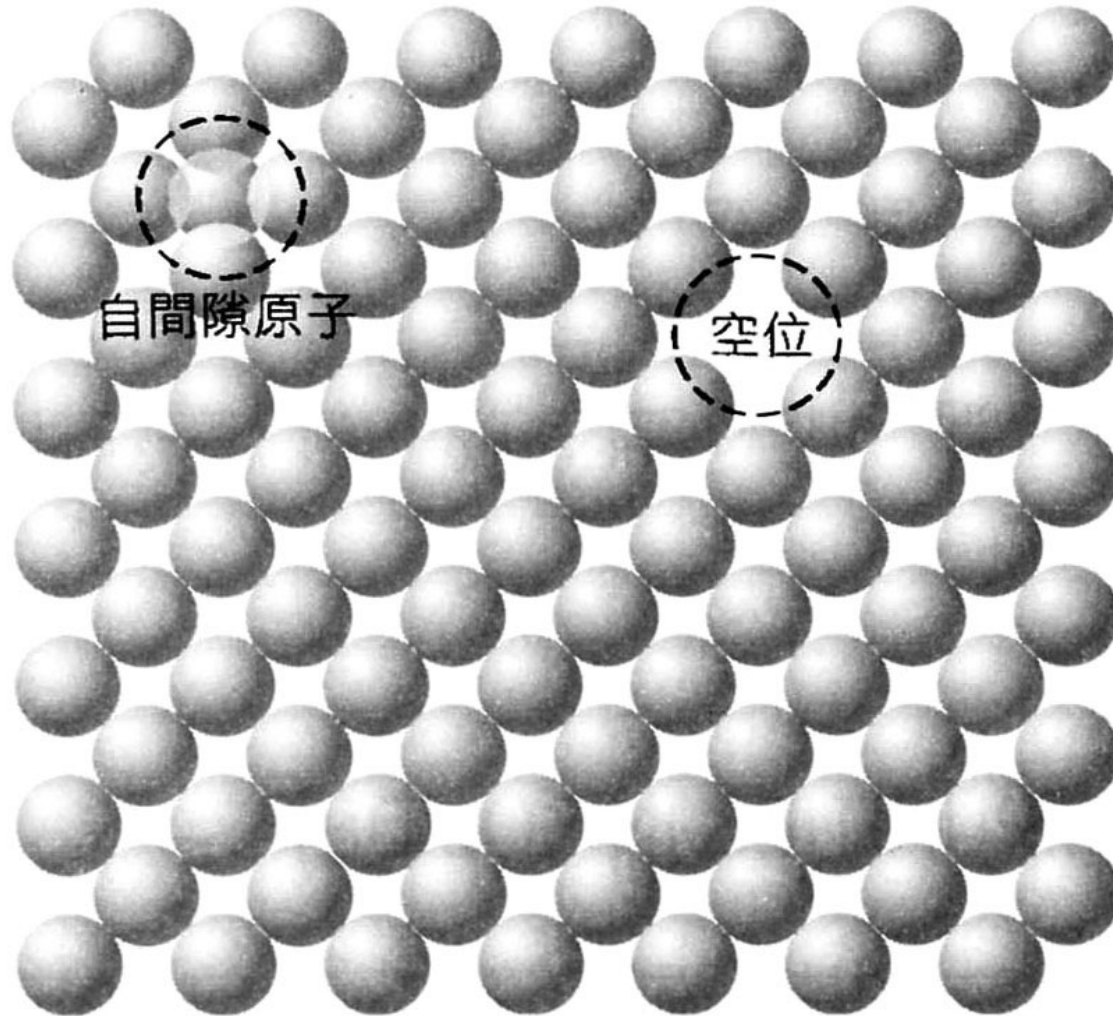
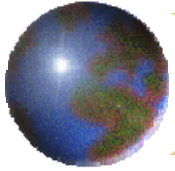
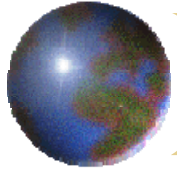


圖 4.1 一空位和一自間隙原子之二維表示。



- 對一已知數量的材料，其平衡空位數目 N_v 隨溫度之增高而增加，為

$$N_v = N \exp(-Q_v/kT) \quad (4.1)$$

式中 N 是原子位置的總數， Q_v 是形成一個空位所需的能量， T 為絕對溫度（以K表示），且 k 是氣體或波茲曼常數（Boltzmann's constant）。 k 的值為 1.38×10^{-23} J/atom-K或 8.62×10^{-5} eV/atom-K，其 Q_v 與單位有關。空位的數目隨溫度增加而以指數方式增加

- 一自間隙原子是一原子由晶格位置上擠到間隙的位置，而此間隙之小空隙在正常情況下是不被原子所佔據，這種缺陷亦表示於圖 4.1 中。
- 在金屬中，由於置換式原子大於間隙式原子的位置，因此，自間隙原子會在周圍的晶格引入相對大的畸變，此種缺陷形成的可能性不高



例題 4.1

計算銅在 1000 °C 時每立方米中空位的平衡數目。空位之形成能是 0.9 eV/atom；銅的原子量和密度（在 1000 °C）分別是 63.5 g/mol 和 8.4 g/cm³。

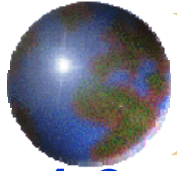
解：

此問題可使用式 (4.1) 來解答；但首先必須決定 N 值，對銅而言可利用其原子量 A_{Cu} 、密度 ρ 和亞佛加厥數 N_A 來計算每立方米中原子位置的數目 (N)，計算式為

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \quad \boxed{N = \frac{N_A \rho}{A_{\text{Cu}}}} \quad (4.2)$$
$$= \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})(8.4 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{63.5 \text{ g/mol}}$$
$$= 8.0 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3$$

因此，在 1000 °C (1273 K) 時之空位數目等於

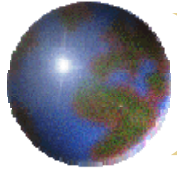
$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$
$$= (8.0 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3) \exp\left[-\frac{(0.9 \text{ eV})}{(8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(1273 \text{ K})}\right]$$
$$= 2.2 \times 10^{25} \text{ 空位 / m}^3$$



4.3 固體中的雜質

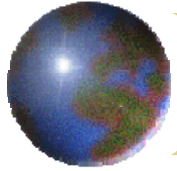
金屬中的雜質

- 純金屬中不可能僅含有一種原子，因當中總會有雜質或外來原子的存在，且有些會以晶體點缺陷方式存在。大部份熟悉的不是高純度的金屬，而是為合金，它們是刻意將雜質原子滲入以得到某種材料特性。通常合金加入金屬中用以增進機械強度和耐腐蝕性，如92.5% 銀-7.5% 銅合金。
- 雜質原子添加到金屬中將會產生固溶體（solid solution）和第二相（second phase）的形成，其取決於雜質的種類、濃度及合金的溫度而定
- 對合金來說，溶質（solute）和溶劑（solvent）是常用的名詞。「溶劑」代表固溶體中量較多的元素或化合物；有時溶劑原子亦稱為母原子。而「溶質」則被用來表示固溶體中濃度較少之元素或化合物



固溶體 (Solid Solution)

- 當溶質原子添加至母材中，晶體結構維持不變且無新結構形成時，變形成一固溶體。如果兩液體混合時可彼此互溶（如水和酒精）。一固溶體之成份也會均勻分佈，在固體中雜質原子是散亂且均勻的分佈於其中
- 於固溶體中發現的雜質點缺陷，其有兩種形式：置換式和插入式
- 對置換式固溶體而言，溶質或雜質原子取代或置換原子（圖4.2）。



- 有數個關於溶質和溶劑原子的特徵，可用來決定前者溶於後者的程度；這些特徵如下：
 1. **原子尺寸因素**：當兩種原子間的原子半徑差距小於約 $\pm 15\%$ 時
 2. **晶體結構**：金屬中之兩種原子的晶體結構必須相同。
 3. **陰電性**：其中一元素具有較大之正電性且另一元素有較大之陰電性時，則它們之間形成**金屬間化合物**以取代形成**置換式固溶體**的可能性會增加。
 4. **價數**：一金屬溶解另一具有較高價數金屬的傾向會比另一較低價數的金屬為大。
- 銅和鎳為置換式固溶體的一個實例。這兩個元素可以在**所有的比例下都完全互溶**。銅和鎳的原子半徑分別為0.128和0.125 nm，二者皆具有FCC晶體結構，且它們的陰電性分別為1.9和1.8（圖2.7），銅最普遍的價數是+1價，而鎳為+2價。

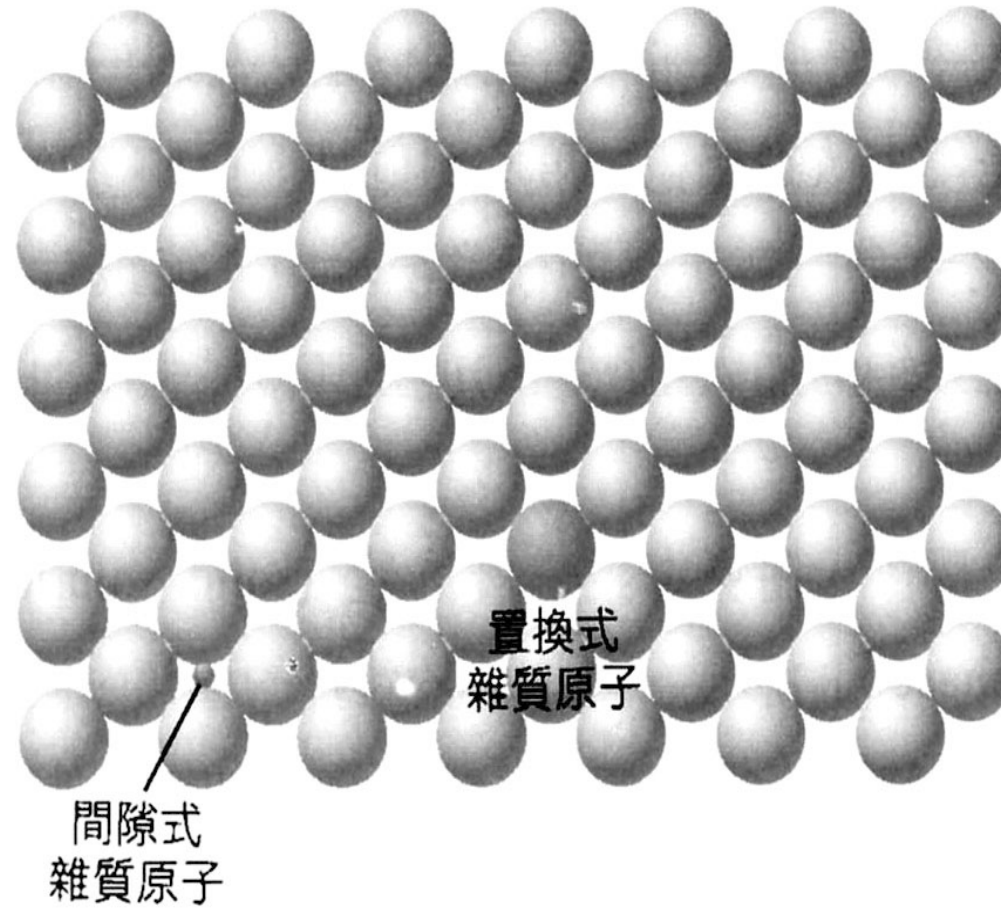
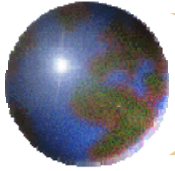
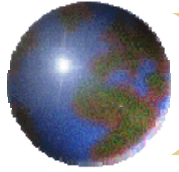
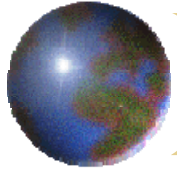


圖 4.2 置換式雜質原子是溶質或雜質原子取代或替代了母原子。間隙式雜質原子則是雜質原子填在母原子間的空隙或空隙的位置。



- **間隙式固溶體**而言，雜質原子充填於母原子間的空位或格隙的位置（圖4.2）。
- 對較高原子堆積因子的金屬材料，這些間隙位置較小，因此間隙雜質的原子半徑必須較母原子來得小。
- 正常來說，間隙雜質原子的最大允許溶解濃度較低（小於10%），即使非常小的雜質原子一般還是較格隙位置為大。因此它們的導入會對周圍的母原子引起某種程度的**晶格應變**。
- 將碳加入鐵時，會形成間隙固溶體；碳的最大濃度約為2%。碳原子的原子半徑遠小於鐵原子：0.071 nm對0.124 nm。

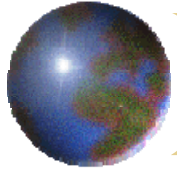


4.4 成分之規則

- 通常必須以合金中的組成元素來表示合金的成份（或濃度）。兩種最常用來表示成分的方法是重量（或質量）百分比和原子百分比。
- 重量百分比為某特定元素的重量相對於總合金重量的比。對一含有標為 1 和 2 的兩個假想原子的合金而言，1 的濃度以 wt %（重量百分比 weight percent, wt %），且定義成， C_1 ，定義為：

$$C_1 = [m_1 / (m_1 + m_2)] \times 100 \quad (4.2)$$

其中 m_1 和 m_2 分別代表元素 1 和 2 的重量， C_2 濃度類似可計算



- 原子百分比 (at%) 是一元素的莫耳數相對於合金中元素的總莫耳數之比。對某指定質量的假想元素1的莫耳數是 n_{m1}

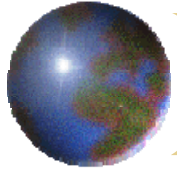
$$n_{m1} = m_1' / A_1 \quad (4.3)$$

m_1' 和 A_1 分別表示元素1的質量 (克) 和原子量

- 對含有1及2原子的合金中，以元素1的原子百分比來表示濃度， C_1' ，

$$C_1' = [n_{m1} / (n_{m1} + n_{m2})] \times 100 \quad (5.3)$$

元素2的原子百分比亦可決定出



成分之換算(Composition Conversions)

。使用前節的慣例（即，重量百分比表成 C_1 和 C_2 ，原子百分比以 C'_1 和 C'_2 來代表，和原子量表成 A_1 和 A_2 ），這些轉換如下：

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \quad (4.6a)$$

$$C'_2 = \frac{C_2 A_1}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100 \quad (4.6b)$$

$$C_1 = \frac{C'_1 A_1}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100 \quad (4.7a)$$

$$C_2 = \frac{C'_2 A_2}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100 \quad (4.7b)$$

由於我們僅考慮兩個元素，所以涉及前面方程式之計算可簡化成

$$C_1 + C_2 = 100 \quad (4.8a)$$

$$C'_1 + C'_2 = 100 \quad (4.8b)$$

此外，有時變成必須由重量百分比轉變成每單位材料的體積中某一成分的質量（即，從 wt% 之單位變到 kg/m^3 ）；後者之成分表示式常用於擴散之計算（5.3 節）。根據此基礎濃度將使用兩撇（即 C''_1 和 C''_2 ）來表示，且相對方程式如下：

$$C''_1 = \left(\frac{C_1}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \times 10^3 \quad (4.9a)$$

$$C''_2 = \left(\frac{C_2}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \right) \times 10^3 \quad (4.9b)$$

密度 ρ 的單位是 g/cm^3 ，這些表示式使得 C''_1 和 C''_2 以 kg/m^3 來表示。

分別以 ρ_{ave} 和 A_{ave} 來表示合金的密度和原子量，則

$$\rho_{\text{ave}} = \frac{100}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}} \quad (4.10a)$$

$$\rho_{\text{ave}} = \frac{C'_1 A_1 + C'_2 A_2}{\frac{C'_1 A_1}{\rho_1} + \frac{C'_2 A_2}{\rho_2}} \quad (4.10b)$$

$$A_{\text{ave}} = \frac{100}{\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2}} \quad (4.11a)$$

$$A_{\text{ave}} = \frac{C'_1 A_1 + C'_2 A_2}{100} \quad (4.11b)$$

必須注意式 (4.9) 和 (4.11) 並不完全正確，因在其推導過程中，是假設總合金的體積恰好等於個別元素的體積和。



例題 4.2

推導式 (4.6a)。

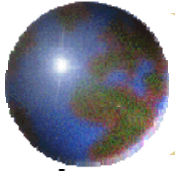
解：

為了簡化此推導，將假設質量以克的單位來表示，且使用一撇來表示（例如 m'_1 ），此外，總合金質量（克） M' 是

$$M' = m'_1 + m'_2 \quad (4.12)$$

使用 C'_1 的定義（式 (4.5)）並合併式 (4.4) n_{m1} 之表示式，和類比之 n_{m2} 表示式產生

$$\begin{aligned} C'_1 &= \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100 \\ &= \frac{\frac{m'_1}{A_1}}{\frac{m'_1}{A_1} + \frac{m'_2}{A_2}} \times 100 \end{aligned} \quad (4.13)$$



式 (4.3) 中質量以克表示後重新整理可得

$$m'_1 = \frac{C_1 M'}{100} \quad (4.14)$$

將此表示式和相當的 m'_2 表示式代入式 (4.13) 可得

$$C'_1 = \frac{\frac{C_1 M'}{100 A_1}}{\frac{C_1 M'}{100 A_1} + \frac{C_2 M'}{100 A_2}} \times 100 \quad (4.15)$$

簡化上式可得

$$C'_1 = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \times 100$$

此與式 (4.6a) 相同。



例題 4.3

決定出由 97 wt% 鋁和 3 wt% 銅所組成的合金的成分（以原子百分比表示）。

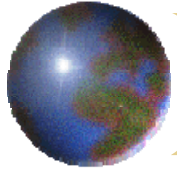
解：

若我們將成分中個別的重量百分比表示成 $C_{\text{Al}} = 97$ 和 $C_{\text{Cu}} = 3$ ，將其代入式 (4.6a) 和 (4.6b) 可得

$$\begin{aligned} C'_{\text{Al}} &= \frac{C_{\text{Al}}A_{\text{Cu}}}{C_{\text{Al}}A_{\text{Cu}} + C_{\text{Cu}}A_{\text{Al}}} \times 100 \\ &= \frac{(97)(63.55 \text{ g/mol})}{(97)(63.55 \text{ g/mol}) + (3)(26.98 \text{ g/mol})} \times 100 \\ &= 98.7 \text{ at\%} \end{aligned}$$

和

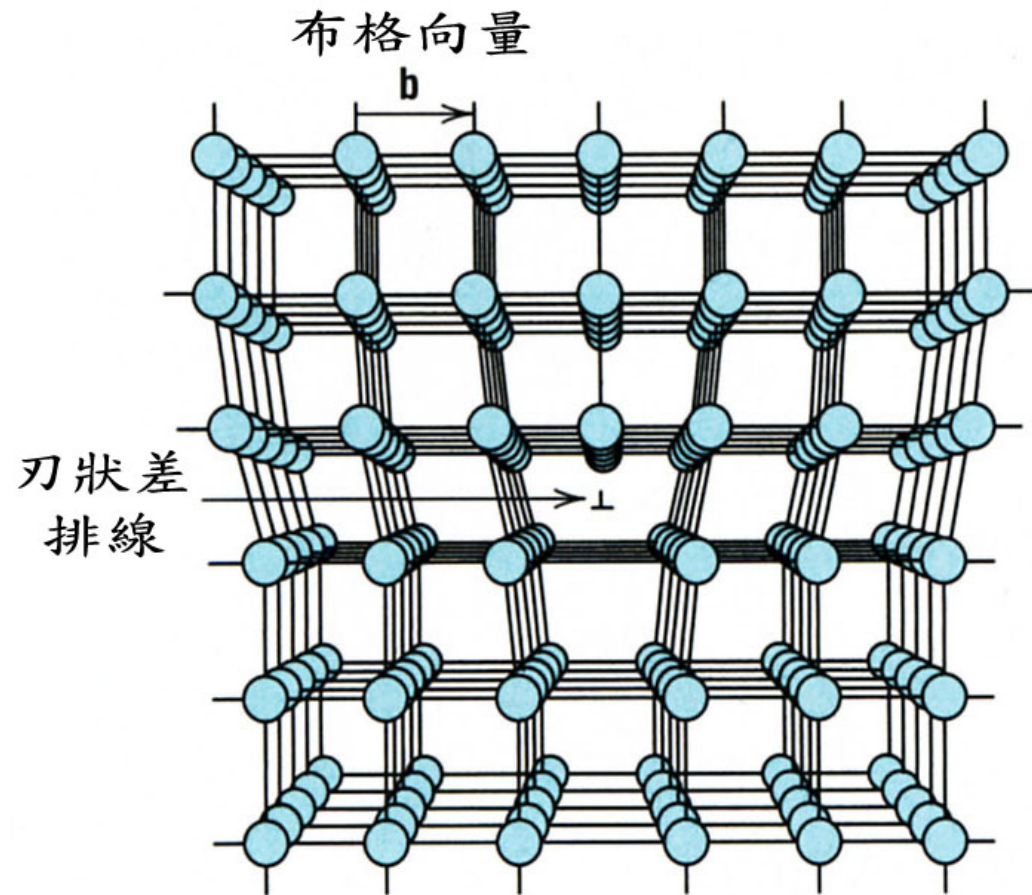
$$\begin{aligned} C'_{\text{Cu}} &= \frac{C_{\text{Cu}}A_{\text{Al}}}{C_{\text{Cu}}A_{\text{Al}} + C_{\text{Al}}A_{\text{Cu}}} \times 100 \\ &= \frac{(3)(26.98 \text{ g/mol})}{(3)(26.98 \text{ g/mol}) + (97)(63.55 \text{ g/mol})} \times 100 \\ &= 1.30 \text{ at\%} \end{aligned}$$



各種不完美性 (Miscellaneous Imperfections)

4.5 差排—線缺陷 (Dislocations – Linear Defects)

- 差排是一種線性或一維的缺陷，圍繞其周圍的一些原子會排列錯誤。其中一差排形式顯示於 4.3 圖。稱之為刃差排 (edge dislocation)；它是一種線缺陷，其中心圍繞著一條線，此線為沿原子額外半平面的終止部位，這條線有時稱為差排線。



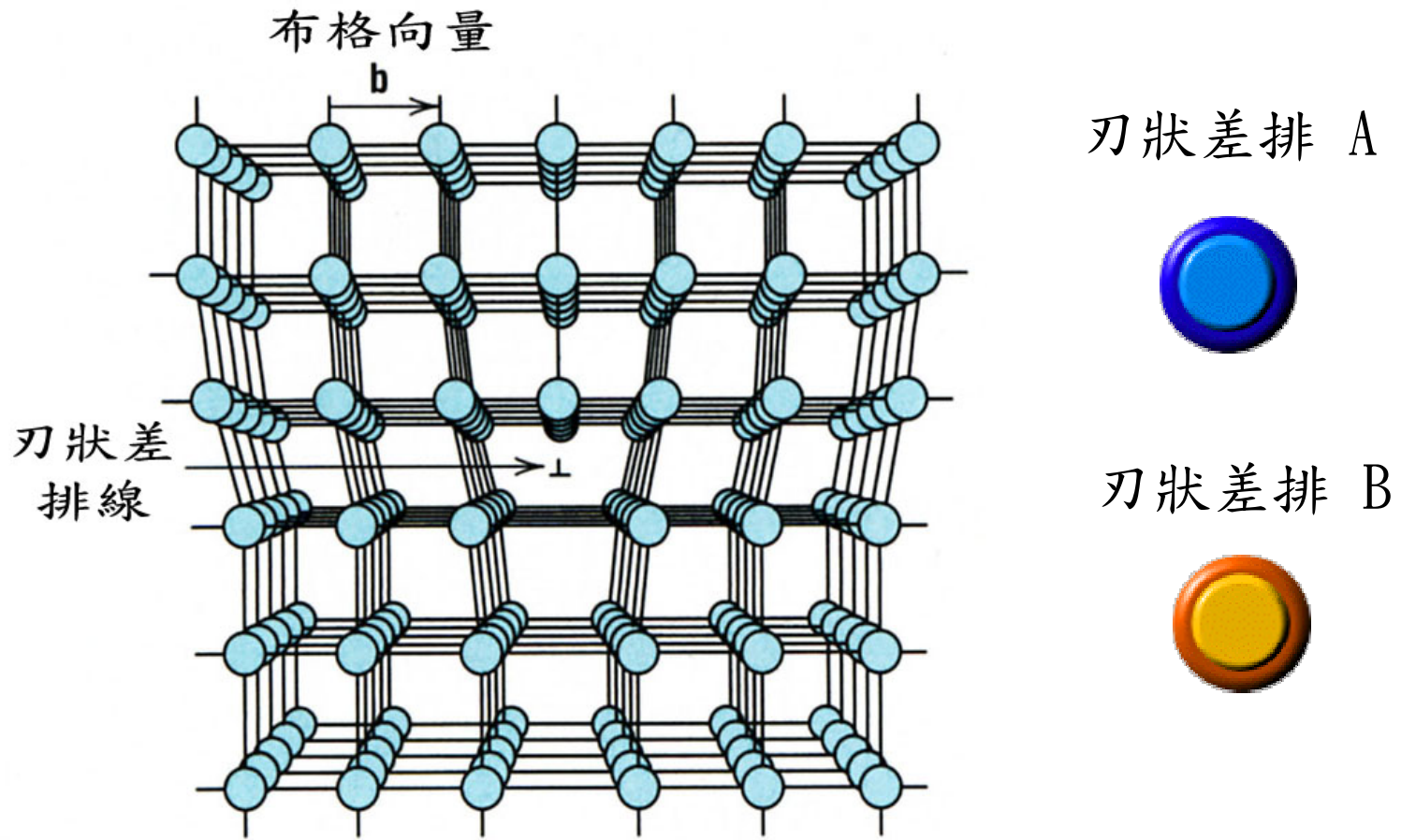
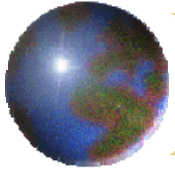
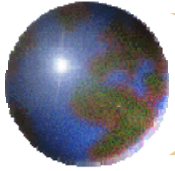
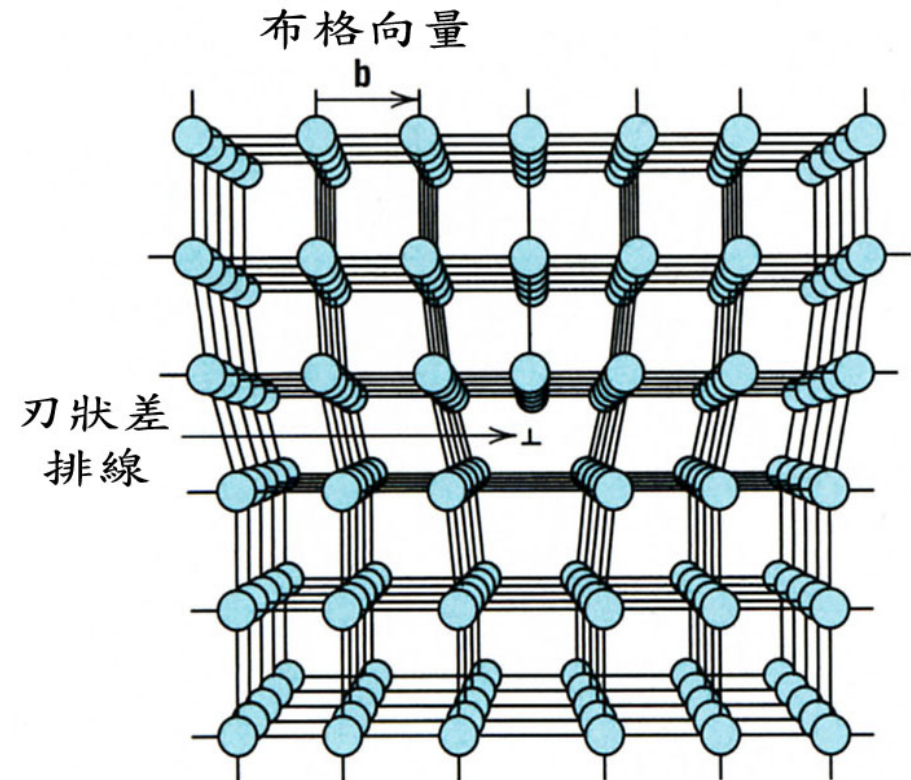
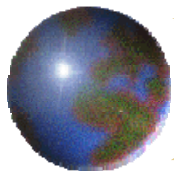


圖 4.3 圍繞刃狀差排的原子位置，原子的多餘半平面以透視畫法來表示。差排定義成沿原子的額外半平面的端部的部份，對差排而言，差排線垂直於頁面。



- 對圖 4.3 中的刃狀差排而言；差排線垂直於頁面。在圍繞差排線的區域範圍內會有一些局部的晶格畸變。此畸變的大小隨著遠離差排線得距離而減小；在遠處時，晶格實際是完美的
- 圖4.3 的刃差排有時以符號 \perp 來表示，其亦可指出差排線的位置（晶體底部刃狀差排 \perp ）。





- 另外一種形式的差排稱為**螺旋差排**，它可想像成藉由剪應力作用產生如圖4.4a中的畸變所形成的
- 晶體的上面前方區域相對於底部向右移動一原子距離

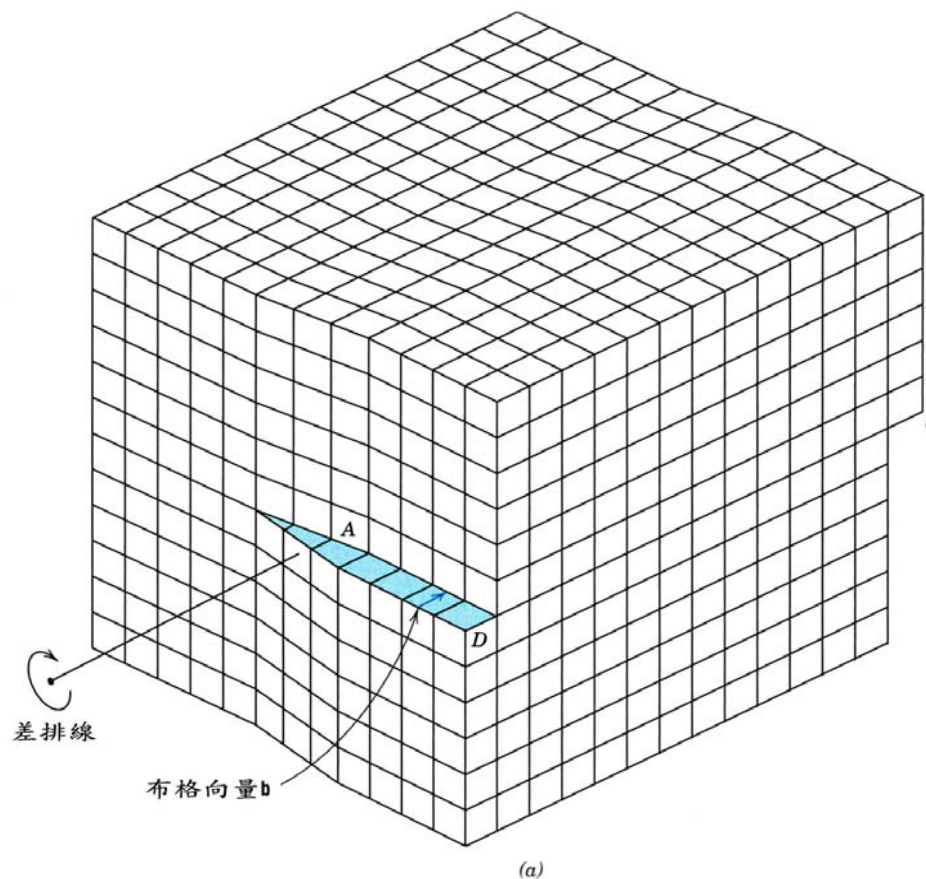
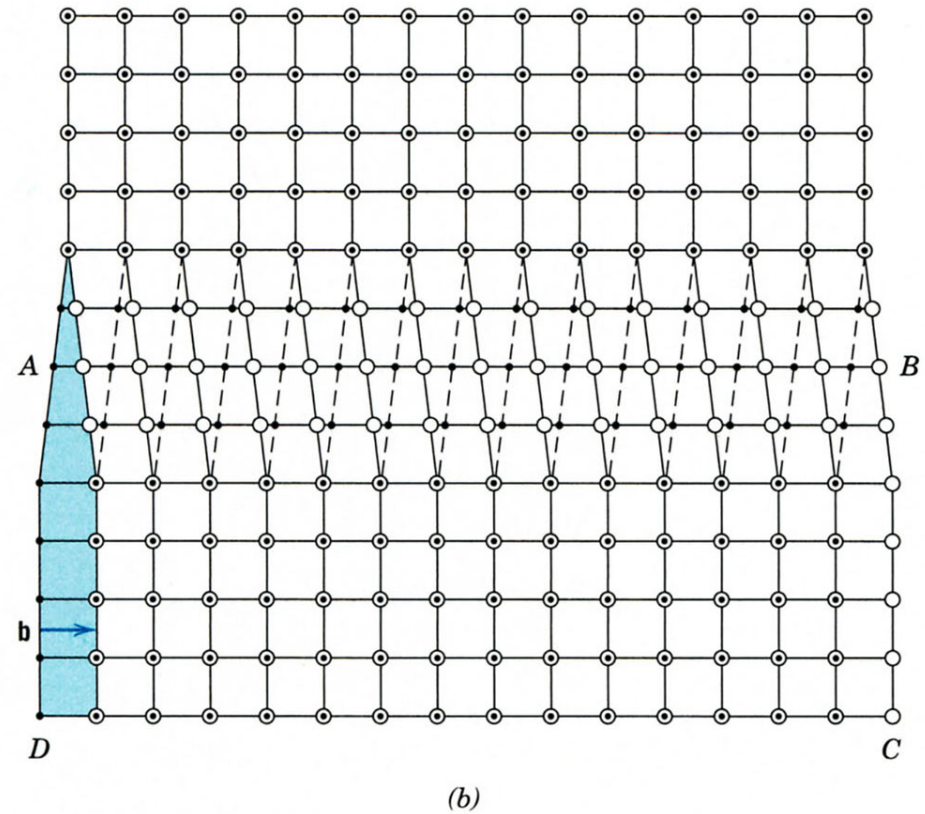
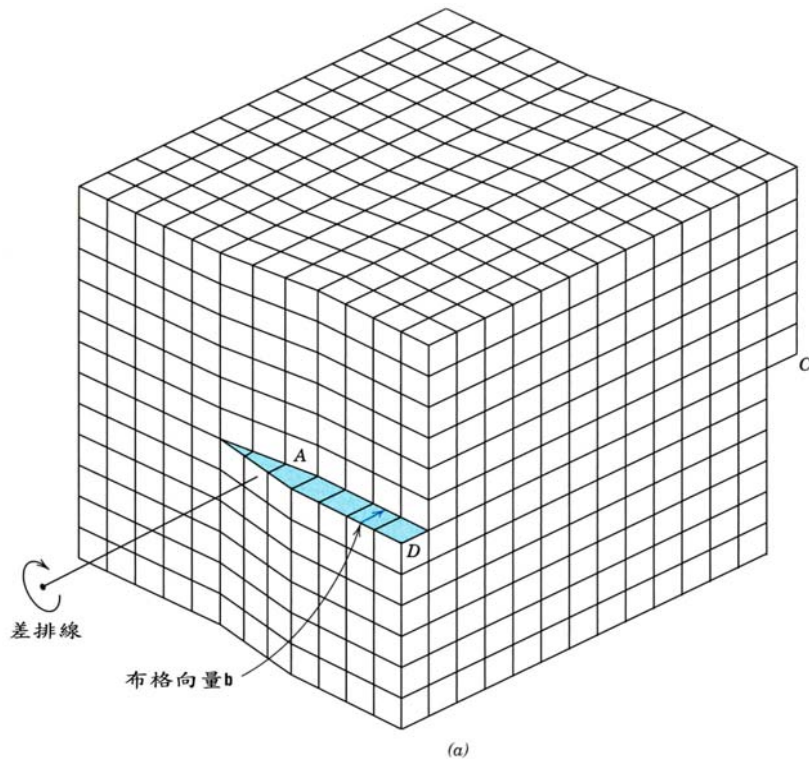
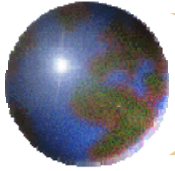
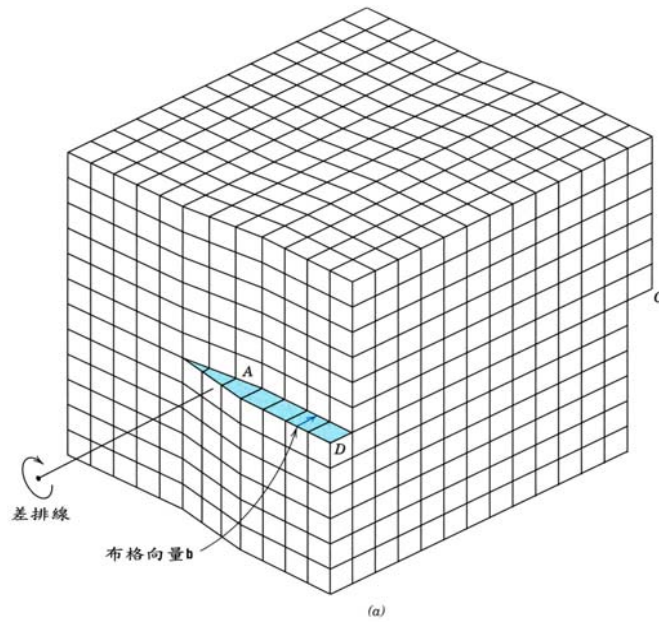
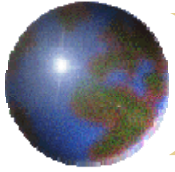


圖 4.4 晶體內的螺旋差排



- 螺旋差排伴隨的原子畸變亦是線性的（如沿圖4.4b 中AB線段的差排線）。螺旋差排名稱來自圍繞差排線原子的原子平面路徑為螺旋形的，有時用 C 符號來表示螺旋差排



- 差排線沿線 AB 沿伸，位於滑移面上方的原子以空心圓表示，而下方則以實心圓表示

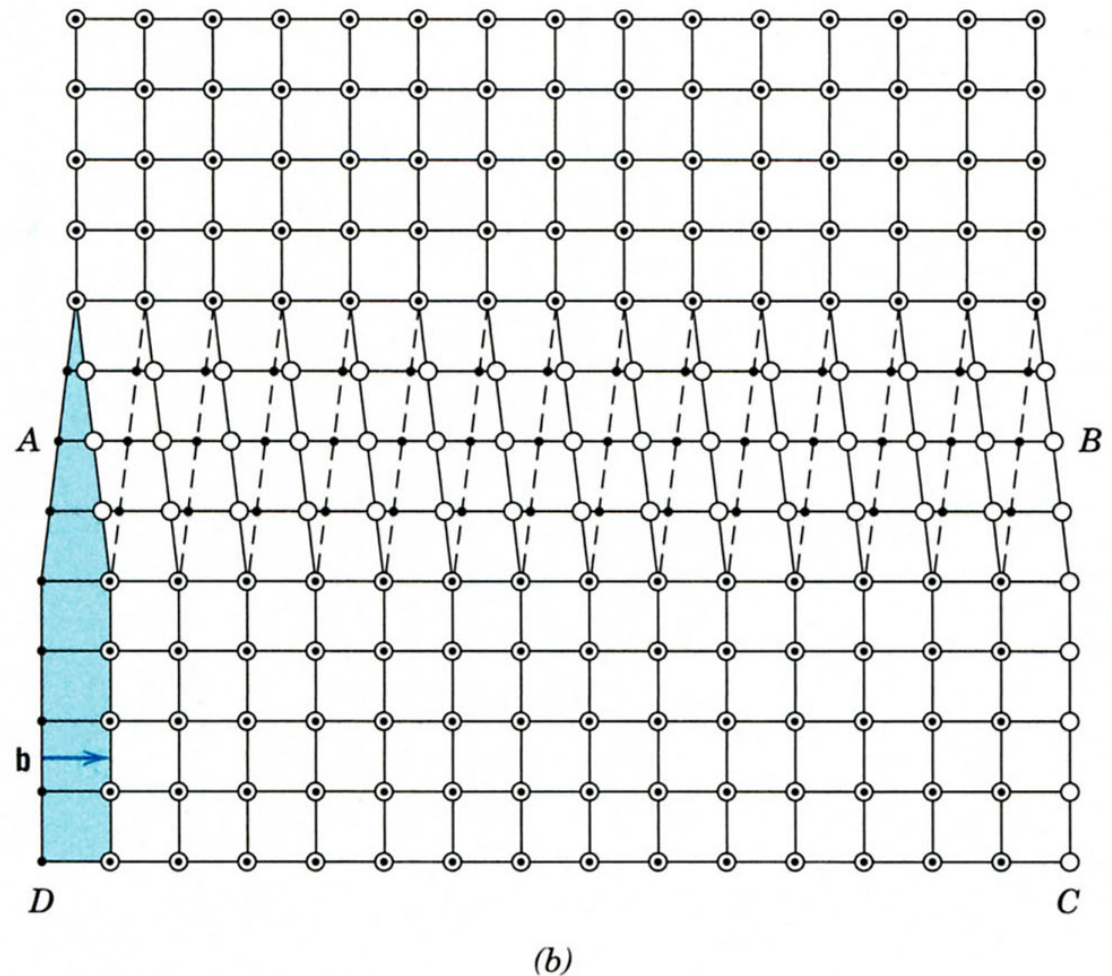
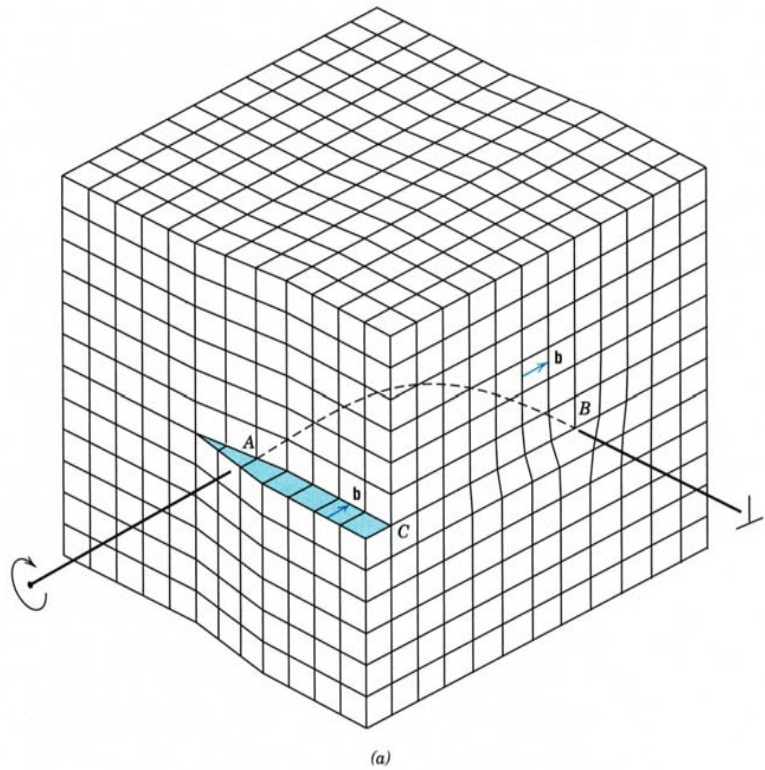
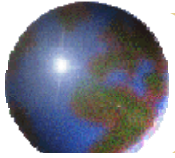
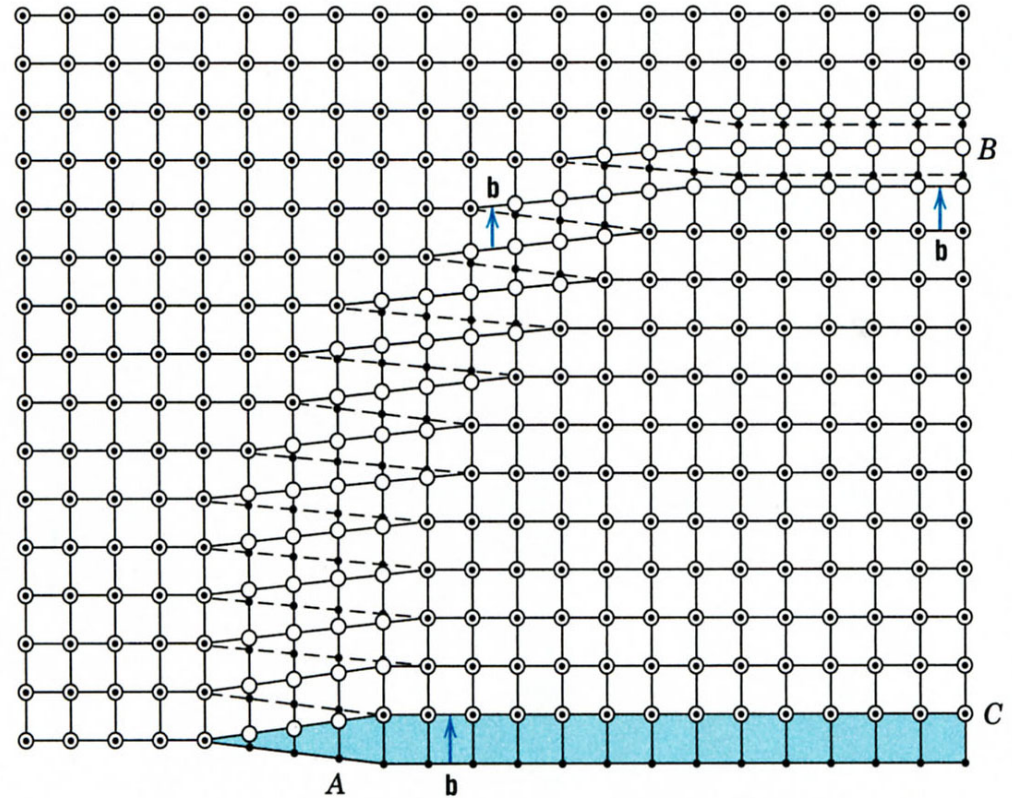


圖 4.4(b) 是從圖 4.4 (a) 上面觀察之螺旋差排，其原子畸變是線性的且差排沿線 AB 延伸。

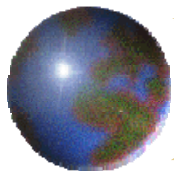


(a)

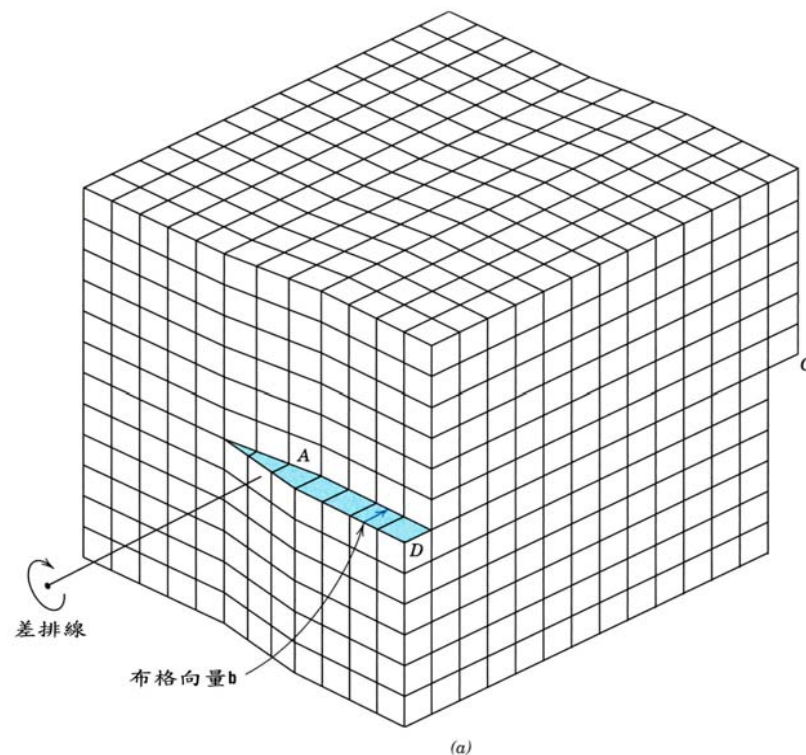
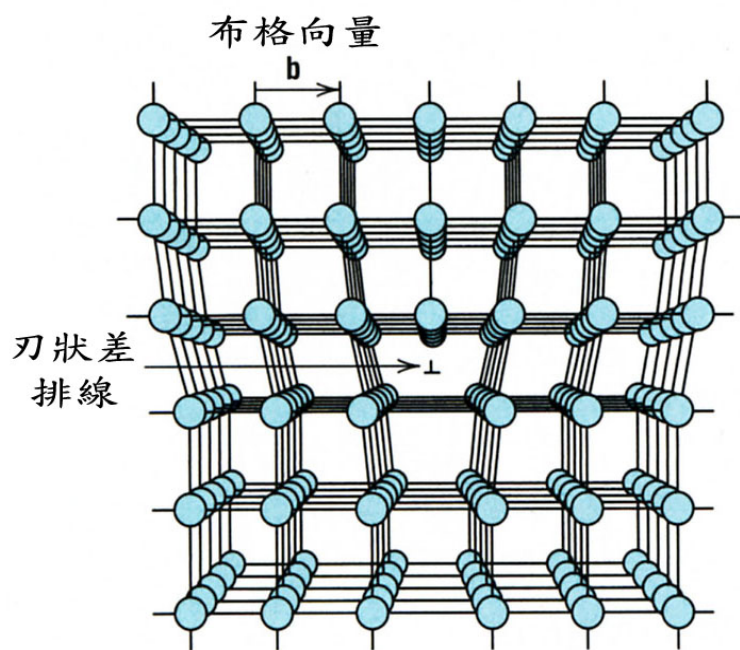


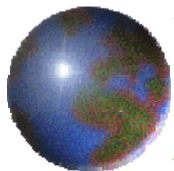
(b)

圖 4.5 (b) 上視圖，其圓圈表示滑移平面上之原子位置，實心圓圈表示滑移面下方之原子位置。在點A，差排是純螺旋型；點B，則是純刃狀型，兩者間的區域，在差排線上是彎曲的，此差排之特性為刃型和螺旋型的混合。

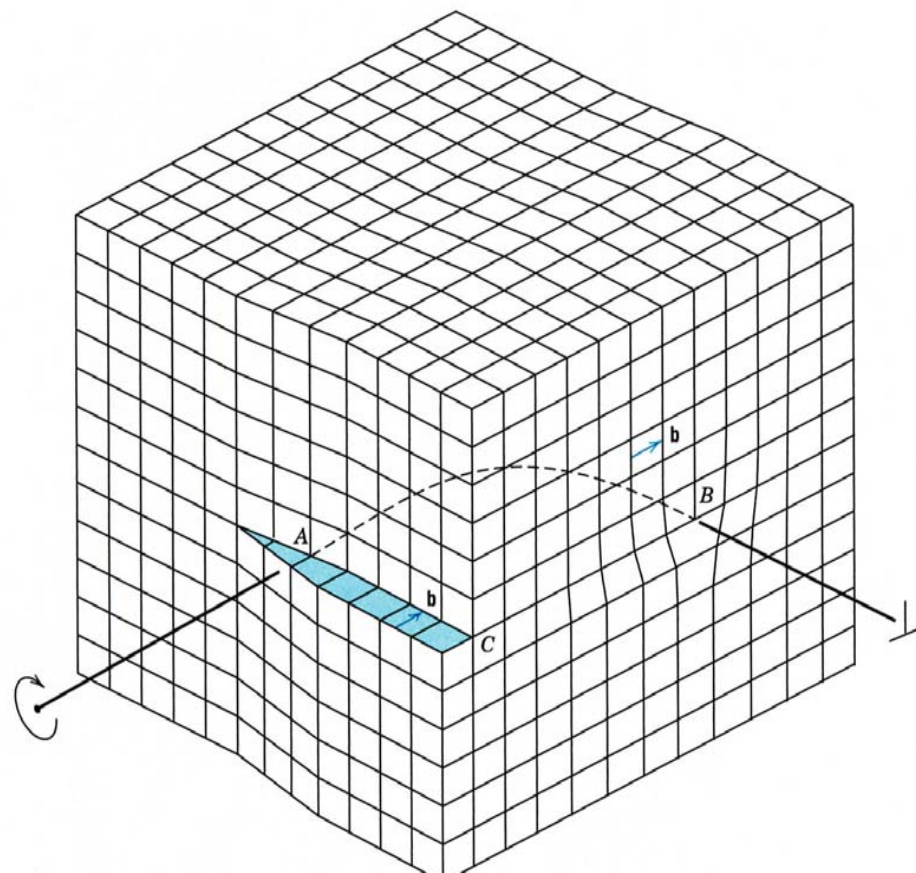


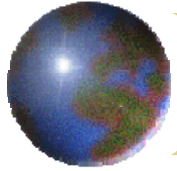
- 伴隨差排所產生晶格畸變的大小和方向可利用**布格向量**來表示，以 \mathbf{b} 來表示。圖4.3和4.4分別為刃差排和螺旋差排的柏格向量。差排的種類可由差排線和柏格向量的相對方向來定義。對刃差排來說，它們是**互相垂直**的（圖4.3），螺旋差排是**相互平行**（圖4.4）；而混合差排，它們則是不相互垂直也不相互平行。





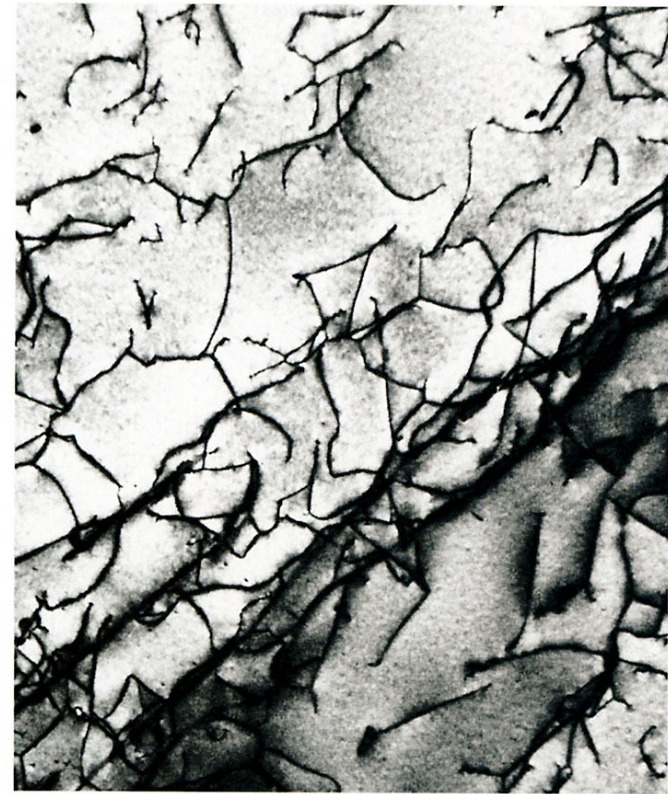
- 即使在晶體內差排改變方向和種類，則沿差排線上所有位置的布格向量仍會保持不變。
- 對金屬材料而言，差排的布格向量將會指向最密堆積的結晶學方向，且其大小與原子間距相等。



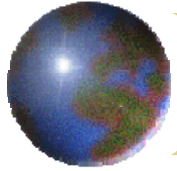


- 差排可利用電子顯微鏡技術在結晶材料中觀察到，圖4.6，其中暗線即為差排。

圖 4.6 利用電子顯微鏡技術可觀察到結晶材料中的差排，圖 4.6 中是鈦合金之穿透式電子顯微鏡之照片，其中暗線部份是差排



- 幾乎所有的結晶材料都會包含一些插排，這些插排是於凝固期間、塑性變形期間何快速冷卻所導致熱應力的結果

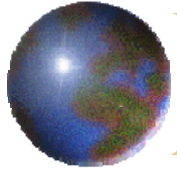


4.6 界面缺陷 (Interfacial Defects)

界面缺陷是為邊界，邊界是一種二維且是分開具有不同晶體結構和（或）結晶方向的材料區域。這些不完美性包括外表面、晶界、雙晶界、疊差和相邊界。

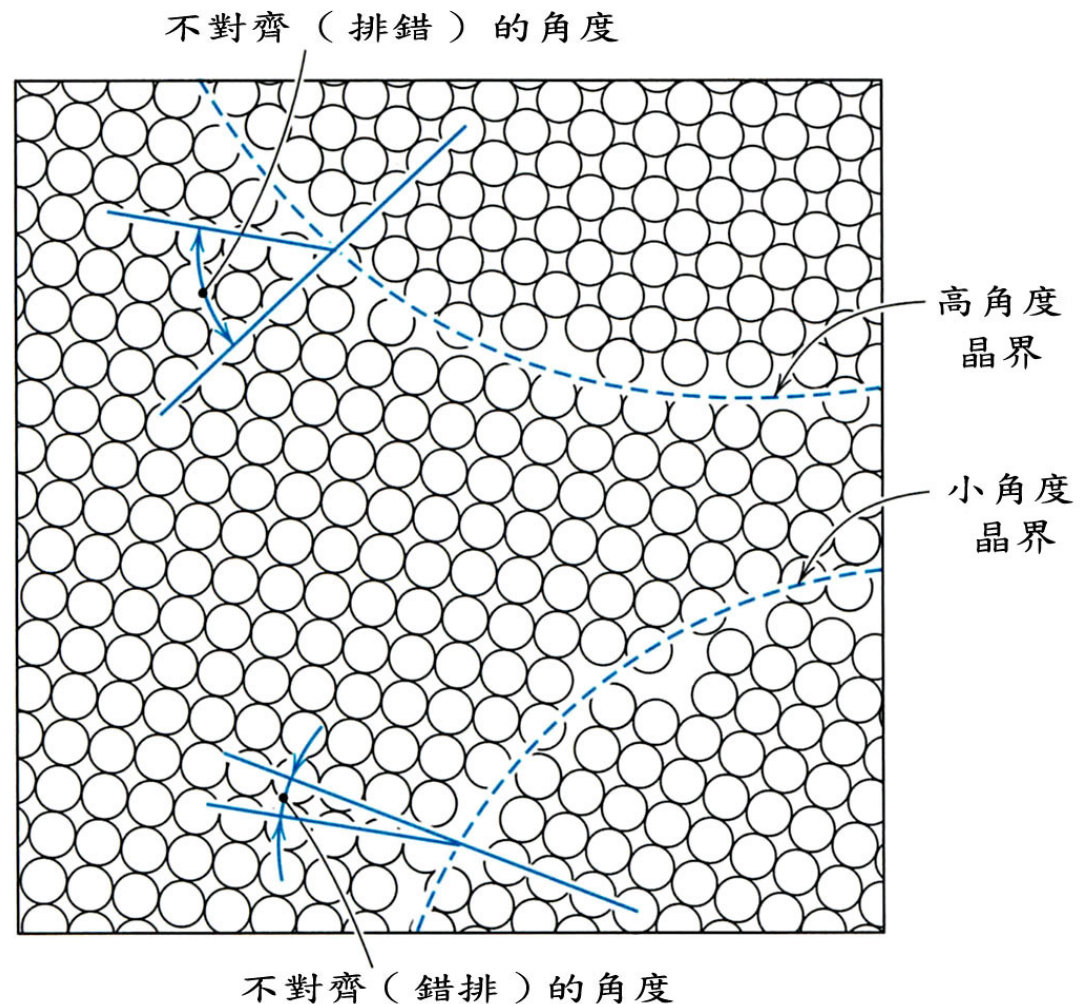
● 外表面

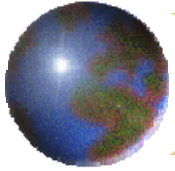
- 最明顯的邊界之一是外表面，也就是沿著外表面晶體結構終止處。在表面位置的原子較位於內部的原子處在較高的能量狀態<這些表面原子的鏈結沒有飽和而引起表面能，以每單位面積的能量單位來表示 (J/m^2 或 erg/cm^2)。為降低此能量材料可能傾向檢低總面積。



晶界 (Grain Boundaries)

- 另一種界面缺陷，晶界是多晶材料中分分開兩個小晶粒或具有不同結晶方向的邊界，如圖 4.7。
- 在鄰近晶粒間可能會有不同的結晶學錯排，當這方向的差異很小、在幾度大小之間時，則以小角度晶界 (small angle grain boundary) 或者以大角度晶界存在。





- 當**刃狀差排**以圖 4.8 的方式排列時，就形成一簡單的小角度晶界，這種晶界稱為**傾斜晶界**（tilt boundary）；角度 θ 示於圖中。
- 當方向差的角度平行於邊界時，則產生可由**螺旋差排**來描述的**扭轉邊界**（twist boundary）。
- 沿晶界處，原子間鍵結的規則性較低，因此表面能之界面能或晶界能存在。此能量的大小示方向差角度的函數，對高角度晶界而言有較高的能量。

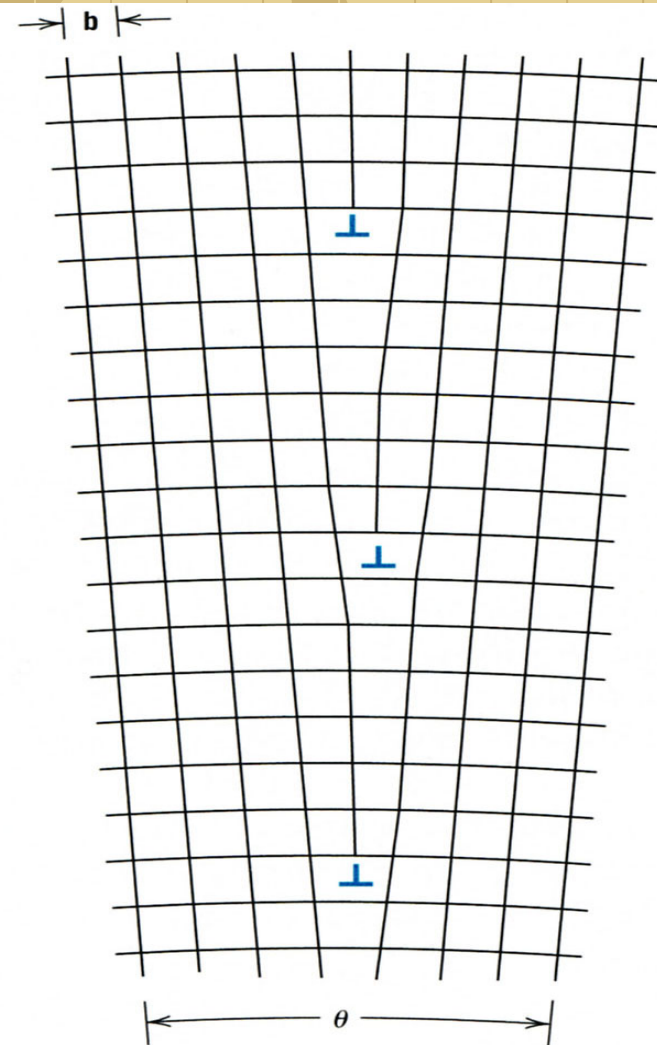
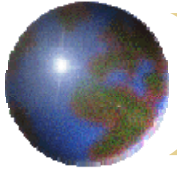
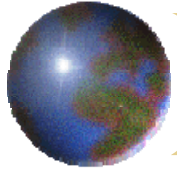


圖 4.8 展示一傾斜邊界如何由刃狀插排的排列而導致方向差的角度



- 由於這邊界能的存在，使得晶界較晶粒本身具有較高之化學反應性，此外由於它們較高能態，所以雜質原子常喜歡沿這些邊界偏析。
- 由於大或粗晶粒的材料較細晶粒者的總界面低，此乃因為前者有較少的總邊界面積。在高溫下晶粒成長已降低邊界能。



孿晶界 (Twin Boundaries)

- 孿晶界是一種特殊形式的晶界，通過孿晶界會有特殊的鏡面晶格對稱；也就是說在晶界另一邊的原子會位於這一邊原子的鏡像位置（圖4.9）。
- 這些邊界間的材料在區域稱為**孿晶**。
- **孿晶**的產生是經由施加機械剪刀所造成原子位移的結果（機械孿晶）和加工變形後的退火熱處理而產生。

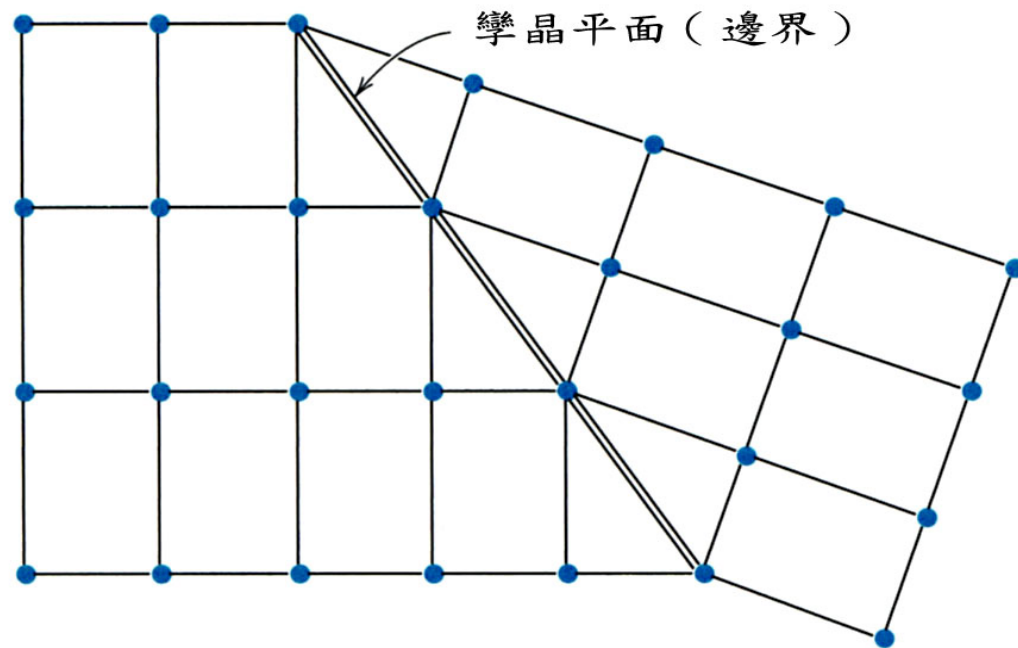
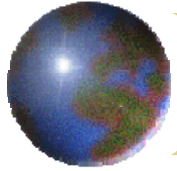


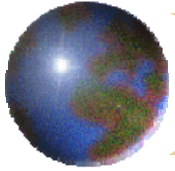
圖 4.9 顯示一雙晶平面或邊界以及鄰近原子的位置



- 孪生發生於一明確的結晶平面和一特定方向，兩者取決於晶體結構。**退火孪晶**典型地發現於具有FCC晶體結構的金屬中，而**機械孪晶**則在BCC和HCP金屬中可被觀察到。

各種的界面缺陷 (Miscellaneous Interfacial Defects)

- 其它可能的界面缺陷還包括**疊差**、**相邊界**和**鐵磁區壁**。
- **疊差 (stacking fault)** 發現於FCC金屬中最緊密堆積平面，當FCC中ABC ABC ABC...的堆積順序中斷時，則有疊差產生。
- **相界 (phase boundaries)** 存在於多相材料中，當通過相界時在物理和化學特性上會有突然變化
- 對鐵磁性和亞鐵磁性材料而言，分開具有不同磁化方向區域的邊界稱為**磁區壁 (domain wall)**

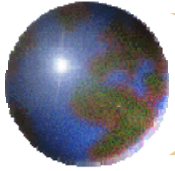


4.7 體缺陷（Bulk or Volume Defects）

包括孔洞、裂縫、外來的介在物和其他相。它們通常是在製程和製造過程期所引入的。

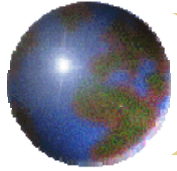
4.8 原子的振動（Atomic Vibrations）

- 固體材料中的每一原子，於晶體內其晶格位置上非常快速的振動。從某些角度來看，這些振動可視為不完美性或缺陷。在任一瞬間不是所有原子都以相同的頻率和振幅大小作振動，也不具相同的能量。
- 溫度上升平均能量上升，固體的溫度是原子或分子平均震動活動的量測
- 固體的許多性質和製程是振動原子運動的一種表現。例如當振動大到足以破壞大多數原子鍵時，便發生熔融現象



4.9 晶粒尺寸大小之決定

- 當考慮多晶材料的性質時，通常需要決定晶粒尺寸的大小。一些技巧可用來表示晶粒的大小，其中包括平均晶粒體積、直徑或面積。
- 晶粒尺寸大小可利用如下描述之交截法來估算，算出每一線段交截晶粒的個數；然後將線段長度除以交截的平均晶粒數，且要將每一線段都計算。再將此結果除以照片之線放大倍率，就可得到平均晶粒直徑。
- 大部分常用的方法是由美國材料試驗協會(ASTM)準備了數種具有不同平均晶粒大小的標準比較圖，每張圖給一個1到10其中的一個數目，稱為晶粒尺寸號碼 (grain size number)。此號碼愈大，晶粒愈小。



- 通常試片的須適當的制備以顯示出晶粒結構，且在放大倍率為100倍時照相，顯微照片與ASTM晶粒尺寸號碼圖中的大小幾乎匹配時，晶粒大小可表示為晶粒號碼。
- 晶粒尺寸號碼與各終圖表背後的理論如下：令 n 表示晶粒號碼， N 表放大100倍下每平方英吋的平均晶粒數，則此兩參數間的關係為：

$$N = 2^{n-1} \quad (4.16)$$