

# 粒子偏析—— 基礎科學或應用工程

莊東漢

## 一、前言

工程用之材料一般為多晶結構，亦即材料本身由晶粒及粒界所組成，而粒界成份往往異於晶粒內部，某些特定雜質元素傾向於在粒界聚集，此即所謂的「粒界偏析」；粒界偏析與材料的機械性質、腐蝕性質及物理性質均有密切關係，尤其值得注意的是：粒界偏析所造成的雜質元素聚集只有幾個原子層厚度，因此材料只要含有極微量之此種特定雜質元素即已足夠形成粒界偏析，而對材料功能產生決定性影響。

就粒界基本原理而言，粒界偏析與其它粒界性質（粒界擴散、粒界運動、粒界析出及粒界橫移）具有相互關連，圖1說明此種關連性，經由此種關連性，粒界偏析即直接或間接的在材料應用上扮演各種重要角色，尤其在材料破壞方面，粒界偏析是造成回火脆化、焊接熱脆、焊接再熱脆裂、硬化脆裂、應力消除脆裂、沿晶腐蝕、應力腐蝕、潛變……的主要原因，而成為最困擾材料使用者及材料製造者的一種粒界基本性質；然而，近年來，在少數合金系統所發現粒界偏析對材料所產生之粒界強化效應，使得粒界偏析對結構用材料同樣可扮演有益之角色，其中尤以硼在鎳鋁介金屬化合物粒界偏析改善此材料之天生脆性，而使得此合金有希望取代超合金，更使得粒界偏析在最尖端之國防科技亦佔有一席之地。

儘管粒界偏析如此重要，但是存在於粒界偏析仍有許多基本問題，這些問題往往成為應用工程上的疑惑及材料發展上的瓶頸，而解決這些問題必須從粒界偏析的最基本反應機理著手，亦即從基礎科學的領域去做根本的探討。因此「粒界偏析」不論就基礎科學或應用工程的立場都應該是值得關切的主題。

本文將先對粒界偏析的各種理論模式及實驗方法作一介紹，並列舉一些粒界偏析在材料工程上的應用例，由這些不同個例，可看出粒界偏析的應用領域涵蓋了金屬、陶瓷及電子材料，最後提出幾個在粒界偏析上亟待解決的基本問題，對於這些粒界偏析基本問題的探討，不僅是一個應用工程人員的期望，同時對一個基礎科學人員也是一種挑戰。

## 二、粒界偏析理論模式

對於粒界偏析的反應機構，一般相信可分為平衡偏析與非平衡偏析，平衡偏析是指一些與晶粒內晶格不相配之雜質原子擴散至晶格排列較為混亂且疏鬆的粒界，藉此降低其晶格不相配所形成之彈性應變能，非平衡偏析則是在高溫快速冷卻過程，晶格空孔與雜質原子之配對順著晶格空孔濃度梯度擴散至粒界，這兩種粒界偏析機構的驅動力都隨著雜質原子與晶格不相配程度的提高而增加，但是其與時間之動力學關係及其濃度分佈極為不同，平衡偏析之元素在粒界上之

濃度分佈經過無限長時間亦不再發生改變，反之，非平衡偏析之粒界聚集雜質元素量因仍未達到熱力學平衡狀態，將隨時間連續改變。對於平衡粒界偏析，有許多不同理論加以描述，其中有部份理論是從熱力學模式出發，藉著粒界之能量與溫度關係說明粒界偏析，另外一部份理論則從原子模式出發，而利用量子力學理論處理雜質原子與晶格基地原子之交互作用力，進一步的理論則將前述之熱力學模式與原子模式所建立之兩種粒界偏析理論合併，利用統計力學計算出雜質原子與晶格基地原子之交互作用能量，並推導出粒界上之雜質元素濃度及其在晶粒內部之分佈；至於非平衡粒界偏析亦有少數以原子模式所建立之理論。以下簡單介紹幾個較為重要的粒界偏析理論模式：

(一) 平衡狀態粒界偏析

1 熱力學模式

(1) Guggenheim 理論

從熱力學模式處理粒界偏析首先由 Guggenheim<sup>(1)</sup> 提出，此理論把粒界假設為一薄層物質，其與兩邊之晶粒物質分別以一交界平面分隔，此交界平面之成份為一固定值，且與晶粒內成份相等，如此則粒界之表面自由能為：

$$dr = (S_0 - \Gamma_1 S_1 - \Gamma_2 S_2) dT + \left( \Gamma_2 - \frac{X\Gamma_1}{1-X} \right) \frac{du_2}{dX} dX$$

上式中， $S_0$  為單位面積粒界之熵， $S_1$  與  $S_2$  分別為元素 1 與 2 之部份摩爾熵， $\Gamma_1$  與  $\Gamma_2$  分別為單位面積元素 1 與 2 之摩爾數， $u_2$  為元素 2 之化學位能，在此元素 2 即為雜質原子， $x$  為雜質元素濃度。

在等溫條件 ( $dT=0$ )，上式即為 Gibbs 吸附方程式：

$$-\frac{dr}{dX} = \left( \Gamma_2 - \frac{X\Gamma_1}{1-X} \right) \frac{du_2}{dX}$$

此方程式表示如果雜質元素可使粒界能量降低愈多，則其在粒界之聚集量 ( $\Gamma_2$ ) 愈高，同樣亦表示粒界能量的降低是由雜質元素在粒界聚集所決定。

(2) Suzuki 理論

在 Guggenheim 理論中，粒界能量與雜質元素濃度關係 ( $\frac{dr}{dX}$ ) 一般須假設為一固定值，為了避免此問題，Suzuki<sup>(2)</sup> 將粒界偏析區域視為一具有均勻成份  $X_s$  之隔離相，其摩爾自由能為  $G_m$ ，Suzuki 同時假設偏析雜質原子與晶格基地原子均為熱力學上之規則溶液，由此而推導出粒界偏析方程式：

$$X_s - X_v = Q \left[ \frac{RT}{X_v(1-X_v)} - 2C \right]$$

上式之  $Q$  為兩成份原子之粒界能量差， $C$  為一常數。

Suzuki<sup>(3)</sup> 後來捨棄其偏析雜質原子為規則溶液的假設，而將其以真實溶液模型處理，由此推導出其摩爾自由能應為： $G_s = G_m^s(X_s) + W(X_s) + W(X_s - X_v)$ <sup>2</sup>，式中之  $W(X_s)$  表示粒界與晶粒內原子晶格排列結構差，至於基地原子仍假設為規則溶液，如此可得到修正之粒界偏析方程式：

$$X_s - X_v = - \frac{dW(X_s)}{dX_s} \frac{X_u(1-X_v)}{RT}$$

Flinn<sup>(4)</sup> 進一步完全捨棄偏析雜質原子與基地原子為規則溶液之假設，而得到下列之粒界偏析方程式

$$X_s - X_v = - \frac{dW(X_s)}{dX_s} \left[ \frac{RT}{X_v(1-X_v)} + \frac{d^2H}{dXu^2} \right]^{-1}$$

2 原子模式

(1) McLean 理論

McLean<sup>(5)</sup> 最早以原子模式說明粒界偏析：當  $P$  個雜質原子在晶粒內  $N$  個晶格分佈，另外  $P$  個雜質原

子在粒界上  $n$  個晶格位置分佈，且雜質元素在晶粒及粒界之內能分別為  $E$  及  $e$ ，則此系統之總自由能為：

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

在平衡狀態時，總自由能為極小值，由此可得到

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} \exp\left(-\frac{e-E}{RT}\right)$$

上式可改寫成：

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = \frac{X_v}{1 - X_v} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

此即為 McLean 之原子模型粒界偏析方程式，式中之  $X_b^0$  為雜質原子在粒界之飽和濃度， $X_b$  為雜質原子在粒界之實際濃度， $X_v$  為雜質原子在晶粒內之濃度， $\Delta G$  為粒界偏析所造成之自由能改變， $\Delta G$  可由雜質原子佔據粒界所引起之晶格變形量直接計算出；此方程式與 Guggenheim 熱力學模式之粒界偏析理論具有相同之物理意義，亦即雜質原子所造成之自由能改變導致粒界偏析現象發生。

## (2) Graham 理論

Graham<sup>(6)</sup> 考慮雜質原子（活性係數  $a_x$ ）與粒界上晶格（活性係數  $a_b$ ）之間的交互作用，此所謂粒界上晶格即相當於原來未被雜質原子佔據前之粒界晶格，因此再假設粒界晶格為雜質原子所佔據後之活性係數為  $a_{xb}$ ；在平衡狀態，整個系統可利用下列反應式表示：

雜質原子 + 其它粒界晶格

⇌ 為雜質原子所佔據之粒界晶格

$$\text{此反應式之反應常數 } K = \frac{a_{xb}}{a_x \cdot a_b}$$

由此可導出下列粒界偏析方程式：

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = K X_v = X_v \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

對於極稀溶液 ( $X_v \rightarrow 0$ ) 系統，上式近似於 McLean 之方程式，Graham 將此反應常數  $K$  稱作粒界偏析度。

當雜質原子體積太大，而必須一個雜質原子同時佔據數個粒界晶格位置時，上述之雜質原子 / 晶格反應式可改寫成：

雜質原子 + 晶格<sub>1</sub> + 晶格<sub>2</sub> + …… + 晶格<sub>n</sub>  
 ⇌  $n$  (為雜質原子所佔據之粒界晶格)

$$\text{此反應式之反應常數 } K = \frac{a_{xb}}{a_x \cdot a_b^n}$$

粒界偏析方程式成爲：

$$\frac{X_b}{X_b^0 [1 - n(X_b/X_b^0)^n]} = X_v \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

此式與後來 Hondros & Seah<sup>(7)</sup> 所導出之結果相同。

## (3) Brunauer - Emmett - Teller (BET) 理論

以上理論均只能處理粒界偏析僅為單一原子層之情況，而由 Seah & Hondros<sup>(8)</sup> 在 Fe - Sn 合金系統所發現之多層原子粒界偏析，顯然粒界偏析亦須考慮此種多層原子偏析情況，此即 BET 理論<sup>(9)</sup>，根據此利用統計力學所推導出之偏析理論，第一層偏析原子之能量為  $E_1$ ，第二層為  $E_2$ ，……第  $L$  層為  $E_L$ ，由此得到 BET 粒界偏析方程式：

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = K_1 \theta \frac{1 + X_{BET}}{1 + K_1 \theta - X_{BET}(1 - \theta)}$$

$$\text{上式之 } \theta = \frac{X_v}{X_v^0}, X_{BET}^{-1} = (1 - \theta) [1 - \theta (1 -$$

$K_2)] / (\theta K_2)$ ， $K_i = \exp[(E_i - E_L)/RT]$ ， $i = 1, 2, \dots, L$ ， $X_v^0$  為晶粒內雜質原子之溶解度極限；當晶粒內雜質元素量極低 ( $X_v \rightarrow 0$ )，偏析不超過一個原子層，此時  $X_{BET} = 0$ ， $K_1 = 0$ ，BET 粒界偏析方程式與 McLean 方程式相同，亦即：

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = \frac{X_v}{X_v^0} \exp[(E_i - E_L)/RT]$$

在 BET 偏析理論中，假設各層偏析原子濃度為階梯狀之不連續變化，此種假設顯然過於粗簡，Ono & Kondo<sup>(10)</sup> 及 Williams & Nason<sup>(11)</sup> 後來即針對此點提出修正理論。

#### (4) Fowler 理論

以上理論均忽略粒界偏析原子之間的交互作用力，Fowler<sup>(12)</sup> 首先考慮此作用力 ( $\omega$ )，亦即偏析原子間可能相互吸引 ( $\omega < 0$ ) 或相互排斥 ( $\omega > 0$ )，此時其總自由能應為：

$$G = pe + 0.5(p^2/n)c\omega + PE + 0.5(p^2/N)c\omega - kT[\ln n!N! - \ln(n-p)!p!(N-p)!P!]$$

上式之  $c$  為偏析雜質原子的晶格座標數；同樣的，在平衡狀態時，總自由能為極小值，由此可推導出下列粒界偏析方程式：

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = \frac{x_v}{1 - X_v} \exp\left[\frac{-AG - c\omega(X_b/X_b^0)}{RT}\right]$$

當  $\omega = 0$ ，亦即粒界偏析原子之間無交互作用力時，上式與 McLean 方程式相同。

#### (5) Guttman 理論

Guttman<sup>(13)</sup> 進一步把 Fowler 理論推展至多成份粒界偏析系統，而得到下列粒界偏析方程式：

$$\frac{X_{bi}}{X_{bi}^0} = \frac{X_{vi} \exp(-\Delta G_i/RT)}{1 + \sum_{j=1}^n [\exp(-\Delta G_j/RT) - 1]}, \quad i =$$

1, 2

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + \alpha_{12} \times b_2$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + \alpha_{12} \times b_1$$

此處  $\alpha_{12}$  為成份原子之交互作用係數；由於工程材料大多屬多成份偏析系統，因此 Guttman 粒界偏析理論在應用工程上（尤其在針對工程材料粒界脆化分析）極為重要。

#### (二) 非平衡狀態粒界偏析

以上理論均假設粒界偏析熱處理的時間極長，而使雜質原子有足夠時間分佈在最低能量位置，亦即達到平衡狀態粒界偏析，然而實際情況往往並非如此，因此必須考慮粒界偏析與時間之變化關係，亦即非平衡粒界偏析理論：

##### (1) McLean 理論

對於非平衡狀態粒界偏析，McLean<sup>(5)</sup> 首先利用 Fick 固態擴散理論描述雜質原子由晶粒內部向粒界擴散聚集：

$$D \frac{\partial^2 X_v}{\partial \epsilon^2} = \frac{\partial X_v}{\partial t}$$

$$D \left. \frac{\partial X_v}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \frac{d}{2} \frac{\partial X_b}{\partial t} = \frac{Bd}{2} \left. \frac{\partial X_v}{\partial t} \right|_{\epsilon=0}$$

由此推導出非平衡粒界偏析方程式：

$$\frac{X_b(t) - X_v}{X_b(\infty) - X_v} = 1 - \exp\left[-\frac{4Dt}{(Bd)^2}\right] \operatorname{erf}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{Bd}\right)$$

上式之  $B = \frac{X_b(\infty)}{X_v}$ ， $X_b(\infty)$  為平衡粒界偏析濃

度， $D$  為雜質原子在晶粒內部之晶格擴散係數， $d$  為粒界厚度，如以  $a$  代換式中之  $d/2$ ，則上式成為自由表面之非平衡偏析方程式（此  $1/2$  項為考慮雜質原子由粒界兩邊之二晶粒內部同時向粒界傳輸）。

##### (2) Lea & Seah 理論

Lea & Seah<sup>(14)</sup> 所提出之非平衡粒界偏析理論，基本上仍在求解 Fick 固態擴散方式，但是進一步考慮部份在粒界偏析之雜質原子再度脫離粒界，而得到下列方程式：

$$\frac{X_b(t)}{X_b(\infty)} = \frac{1}{E} \exp\left(-\frac{4EDt}{B^2 d^2}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{4(E+1)Dt}{B^2 d^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{4Dt}{B^2 d^2}\right)^{1/2} - (-E)^{1/2} \operatorname{erf}\left(\frac{-EDt}{B^2 d^2}\right)^{1/2}\right]$$

上式之  $E$  為粒界偏析原子脫離係數，當  $E \rightarrow 0$  時，上式與 McLean 非平衡粒界偏析方程式相同。

### 三、粒界偏析實驗方法

粒界偏析實驗可分為直接與間接兩種方法，前者是直接以分析儀器量度粒界與晶粒內部之成份，比較雜質元素之分佈，後者則是由粒界偏析所造成的物理、化學、機械性質變化間接判定。

#### (一)直接法

實驗研究粒界偏析目前最精確有效的方法是直接將材料沿粒界打開後，分析此裸露之粒界表面，由於粒界偏析通常只有數個原子層厚度，因此必須借助表面分析儀器（分析深度大約  $20 \text{ \AA}$ ），常用之表面分析儀器有：歐傑光譜儀（AES）、光電子化學分析儀（ESCA）及二次離子質譜儀（SIMS），其中又以歐傑光譜儀在粒界偏析研究使用最廣，這是因為歐傑光譜儀之入射粒子為電子束，容易聚焦，而可得到最佳之徑向解析度（可達  $250 \text{ \AA}$ ），對於微細晶粒之個別粒界面成份分析較為有利；歐傑光譜儀同時可配合離子濺射，而得到成份深度分佈，對於粒界偏析的機理判斷極為有效，包括平衡及非平衡粒界偏析機構之探討，圖 2 為 Bi 元素在 Cu-15 at. ppm Bi 合金粒界偏析之歐傑光譜分析成份深度分佈；歐傑光譜儀同時可藉著入射電子束的掃描歐傑電子分析儀（SAM），在一個多晶材料破斷面上作出此種歐傑成份表面分佈圖，比較沿晶斷裂區（代表粒界）與穿晶斷裂區（代表晶粒內部）之成份表面分佈差異，亦可同樣判定粒界偏析現象，圖 3 為  $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{22}\text{Zr}_1 + 500\text{ppmB}$  鎳鋁合金屬化合物之破斷面成份表面分佈圖<sup>(15)</sup>，由圖中可看

出硼在粒界偏析（圖 3b），而鋁則在粒界貧化（圖 3c），圖 3a 為破斷面以歐傑光譜儀內之二次電子成像圖（SED）。

光電子化學分析儀（ESCA）亦可用於粒界成份分析，但由於光電子化學分析儀一般使用 X 光作為入射源（又稱為 XPS），而 X 光無法聚焦，其徑向解析度大約  $1\text{mm}$ ，而大多數材料晶粒均小於  $1\text{mm}$ ，同時光電子化學分析儀定量分析也比歐傑光譜儀困難，因此較少用於粒界偏析研究，但由於光電子化學分析儀在分析過程對材料表面破壞較歐傑光譜儀小，同時針對化合物分析，光電子化學分析儀是最理想的一種工具，因此在表面分析（尤其腐蝕及氧化表面）以及粒界偏析研究均仍有其應用潛力，圖 4 為 Cu-Bi 合金粒界面以光電子化學分析儀分析所得到之 Bi 元素在粒界偏析結果。

二次離子質譜儀（SIMS）由於各種元素的離子生成率（當一個原子被打擊到後，濺射出來的二次離子數目）差異很大，在定量分析上比較困難，同時其徑向解析度亦較歐傑光譜儀為差（ $1\mu\text{m}$ ），一般較少用於粒界偏析的研究，但因為其高靈敏度（可達  $1\text{ppm}$ ），在粒界擴散的研究上是一個極有效的工具<sup>(16)</sup>。

由於粒界偏析只發生在數個原子層厚度，同時各種表面分析儀器之分析深度均大約  $20 \text{ \AA}$ ，因此以這些表面分析儀器研究粒界偏析時，樣品須在儀器真空室內直接打斷，亦即必須附裝「打斷機構」，必要時再加裝低溫脆化裝置，甚至引入氫脆作用，以促使樣品沿粒界斷裂，一般「打斷機構」為鎚敲方式，但亦有少數直接使用拉斷方式，後者設備較複雜，但對於較軟性材質，以鎚敲方式可能無法打斷（屬彎曲斷裂），使用拉斷方式則無此問題。

除了使用表面分析儀器直接分析粒界表面成份，尚有其它輔助方法可直接探討粒界偏析：

(1)化學浸蝕法：以適當化學浸蝕劑溶出少量粒界區域之物質，再以一般化學分析技術或放射性微量分析技術分析此溶出之粒界物質成份，此法之困難在於

必須把浸蝕部位限制在粒界區域，一般可用腊膜覆蓋在晶粒部位而裸露出粒界區域，另外亦可使用僅對粒界浸蝕力最強之特殊化學浸蝕液。

- (2)放射性顯像法：偏析元素採用放射性同位素物質，由於其在粒界偏析，使粒界區域之放射線強度較高，再利用照像底片或放射線計數器記錄。
- (3)放射生活化法：將材料以質子或中子照射而使雜質元素活化，活化後之原子放射性強度與其濃度成正比，因此在粒界偏析之雜質元素將使粒界區域之放射性較強，藉此可探討此種元素在粒界之偏析，例如利用硼被中子照射活化： ${}_{5}\text{B}^{10} + {}_{0}\text{n}^1 \rightarrow {}_{2}\alpha^4 + {}_{3}\text{Li}^7$ ，可分析硼在鎳鋁介金屬化合物粒界偏析，藉此探討其粒界強化效應（粒界偏析有益效應）。
- (4)場離子顯微鏡（FIM）：場離子顯微鏡的解析度可達 $2 \text{ \AA}$ ，亦即可看到原子成像，藉此可分辨在粒界聚集之偏析雜質原子（在粒界位置呈光亮點），實驗已發現這些雜質原子偏析主要發生在晶格排列相配較差之粒界，此法可作某種程度的定量分析，例如對於氧在鈮之粒界偏析，可檢測出粒界之氧濃度約 $3000 \text{ ppm}$ ，而晶粒內只有 $470 \text{ ppm}$ 。
- (5)透光鑲飾法：此法一般常用於結晶缺陷（差排及粒界）的觀察，但亦可用於粒界偏析研究，亦即藉著不透光之雜質元素在一些透明晶體材料之粒界聚集偏析，而利用可見光之透射加以觀察，此法已被用於研究磷在KBr，銀在NaCl等結晶之粒界偏析。
- (6)電子非彈性散射法：利用入射電子束穿透薄膜樣品時能量損失，而以靜電能量分析儀加以檢測，此能量損失與樣品內部結構成份有關，由此可分析粒界偏析現象，其解析度可達 $100 \text{ \AA}$ 。
- (7)穿透式電子顯微鏡附加能量散失分析儀（TEM+EDX）：利用此法可得到徑向解析度大約 $100 \text{ \AA}$ 之成份分析，此雖然仍無法分析平衡粒界偏析，但已可適用於非平衡粒界偏析之研究；最近發展之掃描穿透式電子顯微鏡（STEM）使用高亮度電子槍，而可進行原子成像，因此將可用於粒界偏析之探討。

## (二)間接法

- (1)微硬度量測法：粒界偏析一般會造成粒界區域硬度提高，因此利用負荷小於 $50 \text{ 克}$ 之微硬度量測法比較晶粒與粒界之硬度差異，可間接探討粒界偏析，一般是沿垂直界方向並跨過粒界進行等間隔微硬度量測，而得到微硬度變化分佈曲線，由粒界區域硬度的提高可判定粒界偏析現象，Westbrook等人<sup>(17)</sup>曾利用此法針對介金屬化合物之天生脆性與粒界偏析關係作極詳盡的研究。
- (2)腐蝕速率量測法：許多文獻已證實粒界的腐蝕速率與聚集於粒界上之雜質元素量成正比，因此量度腐蝕速率至少可用於定性探討粒界偏析，Arora等人<sup>(18)</sup>即曾量度具有 $[100]$ 傾斜角之純鋁雙結晶腐蝕速率，發現當粒界之方位差為 $23^\circ$ 及 $37^\circ$ 時，腐蝕速率最低，顯示具此兩方位差之粒界為低能量粒界，且其粒界偏析量最低。
- (3)腐蝕電位量度：由於粒界偏析使粒界成份異於晶粒，利用腊膜覆蓋晶粒部位，而使粒界區域與電解液接觸，並量度其腐蝕電位，亦可間接探討粒界偏析，Westbrook等人<sup>(19)</sup>則量度一可移動鎢線與 $\text{Pb}+35 \text{ ppm Sn}$ 雙結晶樣品之間的電位差（此為伽凡尼腐蝕電位差），發現在粒界區域較晶粒內部之電位差降低大約 $30\%$ ，而對於純 $\text{Pb}$ 之雙結晶樣品則無此變化，此電位差變化顯然是由粒界偏析所造成。
- (4)熱蝕法：一般極純材料經熱蝕後，其粒界會形成壕溝，但如含有雜質元素，則由於粒界偏析，經過熱蝕後，由橫切面可觀察到粒界形成雙山脊隆起，或形成一邊為山脊另一邊為凹槽，利用此法亦可定性探討粒界偏析現象。
- (5)X光量測法：亦即利用X光繞射法量度晶格常數，當材料急速冷卻後，雜質原子完全溶於晶粒內，此時所量得之晶格常數由於雜質原子存在而較大，經過長時間退火處理，使雜質原子擴散至粒界，並在粒界偏析，晶粒內之雜質原子降低，而使晶格常數隨之減小，如此可間接量度粒界偏析，但此法只適

用於單一偏析元素，對於多種偏析元素同時存在時，此法不適用。

- (6) 電阻量度法：對於多晶材料，其常溫電阻主要來自於電子在晶粒內晶格及在粒界之散射，當雜質元素在粒界偏析時，會造成晶粒內電阻降低，而粒界上之電阻增高，根據此原理，亦可用於定性探討粒界偏析。
- (7) 應力腐蝕斷裂法：儘管針對應力腐蝕斷裂機構有各種不同反應模式，但一般相信，沿晶之應力腐蝕斷裂與粒界偏析有直接關係，例如歐傑光譜分析高强度鋼應力腐蝕，可發現在沿晶破斷裂紋有明顯硫偏析；因此利用應力腐蝕斷裂法，使材料在腐蝕環境承受機械力，由其斷裂敏感性可間接探討粒界偏析。

#### 四、粒界偏析之應用

##### (一) 粒界偏析有益效應

###### 1. 鎳鋁介金屬化合物粒界強化

一般介金屬化合物由於其天生脆性，無法用作結構材料，然而介金屬化合物具有高熔點、高强度、高硬度等特性，如能改善其天生脆性，將成爲一種革命性之新材料，此一構想在鎳鋁介金屬化合物已獲實現，Aoki & Izumi<sup>(20)</sup> 利用添加微量硼，使此材料之常溫韌性大爲提高，對於微量硼改善鎳鋁介金屬化合物常溫脆性的效應，一般認爲是硼在粒界偏析使其粒界能量降低而強化粒界，Briant & Messner<sup>(21)</sup> 解釋此種硼粒界偏析以強化粒界之效應，認爲粒界偏析之硼原子與基地鎳原子共用電子進而強化其結合力，而根據 Rice<sup>(22)</sup> 之理論，當元素在粒界之偏析大於其表面偏析時，此元素對粒界強化具「有益效應」；圖 5 爲  $Ni_{77} Al_{22} Zr_{1} + 500 \text{ ppm B}$  鎳鋁介金屬化合物之歐傑光譜分析結果<sup>(15)</sup>，此材料由於添加 500 ppm B 使其常溫伸長量由 10% 提高至約 40%，由圖 5a 之歐傑譜線可見明顯的硼元素聚集，經氫離子濺射約 20 Å 後，歐傑譜線上之硼元素消失（圖 5b），由此證實硼在粒界聚集厚度僅數個原子層，亦即硼是在此材料

之粒界偏析。

###### 2. 其它合金粒界強化

對於粒界偏析造成粒界強化亦見於其它合金系統，White 等人<sup>(23)</sup> 發現 Pt 30 Rh8W 合金可藉硼在粒界偏析而改善其常溫脆性，Hwang 等人<sup>(24)</sup> 發現在 Fe 12Mn 合金內添加微量硼亦具此有益效應，Tega 等人<sup>(25)</sup> 證實純鐵添加微量硼，可因硼在粒界偏析中和氧粒界脆化效應，而提高其常溫韌性，同樣的，Pichard<sup>(26)</sup> 等人亦發現碳在鐵之粒界偏析，亦可達到粒界強化效果，White 等人<sup>(27)</sup> 則證實 Th 在 Ir-0.3%W 合金粒界偏析之有益效應，此外，在一般超合金，長久以來即利用添加硼在其粒界偏析，以抑制粒界上之碳化物析出，藉此強化超合金之粒界。

###### 3. 磁性材料應用

利用添加  $SiO_2$  於  $SrFe_{12}O_{19}$ ，使 Si 在其粒界偏析，而阻礙粒界的運動，可得到一種極優秀之硬磁材料；研究 Si 在此材料之粒界偏析現象，如使用歐傑光譜儀，由於 Si 與 Sr 之譜線重疊，而無法分辨，必須使用光電子化學分析儀；定量分析 Si 在粒界偏析量與  $SiO_2$  添加量的關係<sup>(28)</sup>，發現當  $SiO_2/SrO$  比例低於 0.45 時，沒有 Si 在粒界偏析，隨著  $SiO_2/SrO$  比例的增加，Si 在材料粒界偏析也逐漸增強，此時  $SrFe_{12}O_{19}$  的保磁力  $H_c$  也隨之增大，而具有良好的硬磁性；當  $SiO_2/SrO$  比例超過 1.5 時，因爲液態相在粒界產生，而使保磁力  $H_c$  降低。

###### 4. 電子元件應用

在  $TiO_2$  介電材料內添加 Ba、Nb 及 Ta 等元素，使 Ba 在其粒界偏析，可使此材料之介電常數由一般之 100 提高至 50,000，成爲極佳之電容器材料<sup>(29)</sup>；同樣的，使  $Bi_2O_3$  沿粒界擴散到預先燒結的  $SrTiO_3$  材料，利用 Bi 在其粒界偏析作用，亦可使  $SrTiO_3$  之介電常數由一般之 300 提高至 45,000，並且具有很小的溫度變化係數<sup>(28)</sup>。此外，在 ZnO 半導體材料內添加  $Si_2O_3$ ，可使其具有非歐姆特性<sup>(28)</sup>，可作爲電壓控制式可變電阻體，以光電子化學

分析儀可發現Bi在粒界偏析之厚度大約 $20\text{ \AA}$ 。

### 5 粉末冶金燒結應用

在粉末冶金過程，藉著特定元素在粒界偏析，以抑制其晶粒成長，可獲得高密度燒結體，尤其在精密陶瓷燒結，可藉此避免孔洞形成，例如燒結 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷過程，添加 $\text{ThO}_2$ 使發生粒界偏析，可有效抑制其不連續晶粒成長，而製成高緻密無孔洞之燒結品<sup>(30)</sup>。

### 6 積體電路導線應用

在積體電路上常用之多晶鋁薄膜導線常因電遷移而損壞，實驗發現添加鎂及銅可使此鋁導線壽命延長100倍，其原因主要為鎂及銅雜質元素在粒界偏析，因而降低鋁原子之自身擴散，藉此減少鋁之電遷移，而延長此積體電路鋁導線之損壞時間<sup>(31)</sup>。

### 7 粒界偏析有害效應

#### 1 鎳鋁介金屬化合物高溫脆化

$\text{Ni}_{77}\text{Al}_{22}\text{Zr}_1+500\text{ ppm B}$ 鎳鋁介金屬化合物由於硼在粒界偏析而改善其常溫天生脆性，再加上此材料原有之高熔點、低密度、強度隨溫度升高而增加、原料較低廉且取得較容易等優點，成為極有希望取代超合金之一種高溫新材料，在國防工業具有特殊意義；然而，實驗發現此合金在 $1200^\circ\text{C}$ 空氣爐中均質化熱處理100小時後，發生嚴重脆化現象，樣品甚至在爐內由於其內部熱應力而自然破裂，而在 $1150^\circ\text{C}$ 同樣熱處理卻無此問題，針對此特異現象選擇經此熱處理前後之材料進行破斷面歐傑光譜分析，圖6為樣品在歐傑光譜儀內打斷之二次電子成像(SED)，熱處理前材料破斷面呈現韌性破壞特徵(圖6a)，經此 $1200^\circ\text{C}$ 空氣爐中100小時熱處理後樣品外圍形成極嚴重之焦黑厚氧化層，而樣品內部則呈現完全沿粒界破壞(圖6b)，歐傑光譜分析發現此時粒界有大量氧元素聚集(圖7a)，而鋁之譜線(1396eV)則由氧化鋁之化學偏移譜線(1378eV)取代，利用氬離子濺射約 $20\text{ \AA}$ 深度後，氧譜線消失(圖7b)，證實此粒界氧富集是以粒界偏析方式存在，由圖7C之歐傑成份深度分佈亦可見到此氧粒界偏析現象，由此推斷造成此

材料在 $1200^\circ\text{C}$ 空氣爐中100小時熱處理後之高溫脆化原因是由於氧在粒界偏析所引起之粒界脆化，在 $1150^\circ\text{C}$ 以下此材料所形成之氧化鋁層足以保護氧之侵入，而無此問題，當溫度高於 $1200^\circ\text{C}$ ，氧化鋁保護層由完整緻密結構變成疏鬆破裂結構，使外界氧源源不絕的通過氧化層，並經由粒界擴散進入材料內部，並於粒界偏析，造成粒界極高之氧含量及材料脆化現象<sup>(15)</sup>。

#### 2 鋼鐵回火脆化

鋼鐵材料淬火後，為提高其韌性，常實施回火處理，然而回火過程卻反而經常造成材料沿晶脆斷，此即為回火脆化，是鋼鐵材料熱處理極常見之破壞型式，利用歐傑光譜分析已證實回火脆化是由某些雜質元素在粒界偏析所造成，例如在渦輪機葉片用 $3\text{Cr}-0.5\text{M}$ 合金鋼發生回火脆化，以歐傑光譜分析發現粒界有大量磷偏析<sup>(32)</sup>。

#### 3 CuCrZr 合金焊接問題

含 $0.1\text{ wt.}\% \text{Er}$ 之CuCrZr合金當焊接溫度在 $600^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 時，焊接極為困難<sup>(33)</sup>，由光電子化學分析儀分析發現原因是Zr在接合界面偏析，溫度愈高，偏析量愈多；根據此結果，使Zr含量減少，或者焊接溫度降低，Zr在接合界面的偏析將大為減少，焊接性能亦隨之改善。

#### 4 金屬複合材料沿晶脆斷

為提高材料高溫強度而發展鎢纖維補強鎳基底複合材料，然而此種金屬複合材料在 $1350^\circ\text{C}$ 放置7小時後，鎢纖維發生沿晶脆斷，而原來之鎢纖維具有韌性，其破斷面一般呈韌性穿晶破壞，利用歐傑光譜分析發現此沿晶脆性破壞之鎢纖維斷裂面有很高的鎳偏析<sup>(34)</sup>，亦即在 $1350^\circ\text{C}$ 放置7小時後，基底內大量鎳原子沿著鎢纖維的粒界擴散進入鎢纖維內，並且在鎢纖維之粒界上形成鎳偏析，而造成其粒界脆化。

#### 5 結構陶瓷材料沿晶脆裂

添加 $5\% \text{MgO}$ 助燒結劑熱壓燒結製成之 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結構陶瓷材料極易產生沿晶脆裂，經歐傑光譜分析發



現粒界有很强的 Si 及 O 成份偏析，改添加 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 後的熱壓燒結產品，粒界上之 Si 及 O 含量大為降低，材料在高溫的機械性質也大為改善。

## 五、粒界偏析的基本問題

### (一) 粒界偏析與粒界方位差之關係

對於傾斜型粒界之粒界能量與粒界方位差之關係，Hasson & Goux<sup>(35)</sup> 已由理論及實驗得到圖 8 之結果，圖中某些特定方位差，粒界能量極低，這些低能量粒界與 Kronberg & Wilson 所提出之「對應晶格模式」(CSL - 模式) 相符合，根據 Chapman 電腦模擬所得之理論結果，粒界偏析由粒界能量所決定，因此預期將與粒界方位差同樣具有圖 8 之關係；對於此問題，已在 Cu-0.5 at. % Sb 人造雙結晶進行探討<sup>(36)</sup>，由於 Sb 高蒸氣壓，很難獲得較理想之人造粒界，目前僅完成少部份結果(圖 9)，較為完整之結果預期可利用 Cu-Bi 人造雙結晶獲得。此外對於扭轉型粒界，許多研究均已證實其粒界擴散速率遠低於傾斜型粒界，且與粒界方位差無明顯關係，至於在扭轉型粒界上之粒界偏析與其粒界方位差之關係仍未被澄清。

### (二) 粒界偏析與粒界表面結晶方位之關係

根據 Suzuki<sup>(37)</sup> 之實驗結果，當一個樣品沿粒界打開後，在兩邊的粒界表面所量得之偏析元素量與這個粒界表面之結晶方位有關，圖 10 為 Suzuki 之結果在低指數結晶方位之粒界面具有較少偏析，在高指數方位之粒界具有較大偏析量，然而 Erhart 等人<sup>(38)</sup> 及 Briant<sup>(39)</sup> 之實驗均發現當樣品沿粒界打開後，在兩邊粒界表面所量得之偏析元素量均相等，亦即粒界偏析具對稱性，而與此量度之粒界表面結晶方位無關，此一問題的澄清不僅有助於粒界偏析正確實驗方法之確立，更將有助於粒界構造及粒界偏析動力學的了解。

### (三) 粒界擴散係數三項值分離問題

目前在文獻上所見到或實驗所測得的任何粒界擴散係數，事實上並非真正粒界擴散係數，而是由粒界

偏析係數 (S)、粒界厚度 ( $\delta$ ) 真正粒界擴散係數 ( $D_b$ ) 三項乘積 ( $S\delta D_b$ ) 共同組成，為了分離此三項值，以得到真正粒界擴散係數，必須先得到粒界偏析係數及粒界厚度，此二項目前均假設一固定值，而此假設值並不統一，導致在比較粒界擴散係數時極大困擾，因此有系統利用歐傑光譜儀量度此粒界偏析係數，並加上 X 光或電子束繞射所得粒界厚度值，將可直接分離此粒界擴散係數三項值，而有助於對粒界擴散之探討及對粒界擴散係數值之應用。

### (四) 粒界偏析造成沿晶斷裂之機構問題

理論上認為粒界偏析之雜質元素會使下一層原子與原子鍵結減弱，因此斷裂將沿此發生；如果理論正確，那麼斷裂面大部份將被基地原子覆蓋，而很難檢測到全部偏析元素，但是實際並非如此，一般歐傑光譜分析均可得到極強之偏析元素；對於此問題，Erhart<sup>(38)</sup> 等人的一項實驗似乎可解釋矛盾：他們在歐傑光譜儀內一面分析 P 在 Fe 的偏析，一面以每分鐘 1 原子層厚的慢速蒸鍍 Ni 在樣品表面，理論上在蒸鍍 4 至 8 分鐘後，也就是 1 至 2 原子層後，P 及 Fe 的歐傑光譜訊號將完全被蒸鍍之 Ni 蓋住，實驗結果發現 Fe 的訊號確實如此，但是 P 的訊號卻降得很慢，因此推斷可能這個表面偏析能力很強的 P 元素在室溫就會與 Ni 交換位置，而一直「浮」在樣品表面，所以雖然根據理論粒界斷裂是沿雜質元素下一層之基地原子與再下一層基地原子之間路徑進行(圖 11)，但仍可檢測到原來的 P 訊號；Erhart 等人的結論事實上仍有一些問題存在，其中尤其在針對具有粒界有益效應之粒界偏析系統，其粒界偏析大於表面偏析(例如硼在鎳鋁介金屬化合物)，Erhart 之結論可能並不適用，甚至在其它粒界偏析系統是否均適用，此均有待進一步證實，在另一方面，重新建立一新的理論模式以說明粒界偏析造成沿晶斷裂之機構亦為一可嘗試之途徑。

## 六、結 論

粒界偏析在國外已受到廣泛重視，不論就其有益或有害效應，粒界偏析在材料科學與工程上均扮演極為重要之角色，而國內至今還徘徊在「粒界偏析——基礎科學或應用工程？」的本位情結<sup>(40)</sup>，對此研究遲遲未開始，事實上，在整個粒界基礎研究領域，國內幾乎仍是一片空白，以所謂的「表面科學推動工作」而言，現有昂貴的表面科學儀器只侷限自由表面分析，而未應用於粒界方面研究，本文的提出，乃是站在科技均衡發展的觀點，並基於國家研究資源的有效利用，期望為國內粒界研究播下一顆種子。

## 七、後 誌

本文之Cu-Sb與Ni-Al各項研究結果為德國Max-Planck - 基金會與德國國科會(DFG)所支持計劃(1982,1985,1986)。

## 八、參考資料

1. E. A. Guggenheim, in "Modern Thermodynamics", London (1933)
2. H. Suzuki, Sci Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., A4(1952)452
3. H. Suzuki, J. Phys. Soc. Jap., 17(1962)322
4. P. A. Flinn, ActaMet., 6(1958)631
5. D. McLean, in "Grain Boundaries in Metals", Oxford Univ. Press, London, (1957) 116
6. D. Graham, J. Phys. Chem., 57(1953)665
7. E. D. Hondros and M. P. Seah, Metall. Trans., 8A(1977)1363
8. M. P. Seah and E. D. Hondros, Proc. R Soc., A335(1973)191
9. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60(1938)309
10. S. Ono and S. Kondo, Handbook Phys., 10 (1960)134
11. F. L. Williams and D. Nason, Surf. Sci., 45(1974)377
12. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, in "Statistical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press, (1939)
13. M. Guttman, Surf. Sci., 53(1975)213
14. C. Lea and M. P. Seah, Phil. Mag., 35 (1977)213
15. T. H. Chuang, DFG Report, DFG-446-TAI-11-86, (1986)
16. W. Gust. M. B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius and B. Predel, ActaMet., 30(1982)75
17. J. H. Westbrook and D. L. Wood, J. Inst. Metals. 91(1962-63)174
18. O. P. Arora and M. Metzger, Trans. AIME, 236(1966)1205
19. J. H. Westbrook, A. U. Seybold and A. J. Peat, J. Electrochem. Soc., 111(1964)888
20. K. Aoki and O. Izumi, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 43(1979)1190
21. C. L. Briant and R. P. Messner, Phil. Mag., 12B(1980)569
22. J. R. Rice, in "Effect of Hydrogen on Behavior of Materials". AIME (1976)455
23. C. L. White, J. R. Keiser and D. N. Braski, Met. Trans., 12A(1981)1485
24. S. K. Hwang and J. W. Morris, Met. Trans., 11A(1980)1197
25. H. Tega and A. YoshiKawa, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971)1256
26. C. Pichard, J. Rieu and C. Goux, Mem. Sci. Rev. Metall., 70(1973)13
27. C. L. White, L. Heatherly and R. A. Padgett, ActaMet., 31(1983)111
28. P. F. Bongers and P. E. C. Franken, in "Grain Boundary Phenomena in Electronic Cera-

- mics”(1980)
- 29.M. F. Yan and W. W. Rhodes, in “Advances in Ceramics” Vol. (1983)226
- 30.P.J. Jorgensen and R. C. Anderson, J. Amer Ceram. Soc., 50(1967)553
- 31.F. M. d’ Heurle, J. Electron. Mater., 4(1975)497
- 32.M. P. Seah, Surf. Sci., 53(1975)168
33. J. Ebberink, R. Ehrmann and G. Menken, 3rd Conference Applied Surface Analysis (1984)809
- 34.S. Hofmann, Gemeinsames Symposium des Max-Planck- Inst i tut fuer Metal l forschung and Ljubliana (1976)
- 35.G. Hasson and C. Goux, C. R. Acad. Sci. Pais, 271(1970)1048
- 36.T. H. Chuang, W. Gust, L. A. Heldt, M. B. Hintz, S. Hofmann, R. Lucic and B. Predel, Scripta Met., 16 (1982) 1437
- 37.S. Suzuki, Scripta Met., 15(1981) 1139
- 38 H. Erhart, R. Moeller and H. J. Grabke , in “Surface Analysis in Metallurgy” , DGM Symposium (1983)109
- 39.C. L. Briant, Acta Met., 31(1983)257
- 40.國科會(NSC)自然處77年度「銅鈹合金人造雙結晶粒界偏析研究」申請計劃審查意見書。

(莊東漢，現任台灣大學材料工程所副教授)

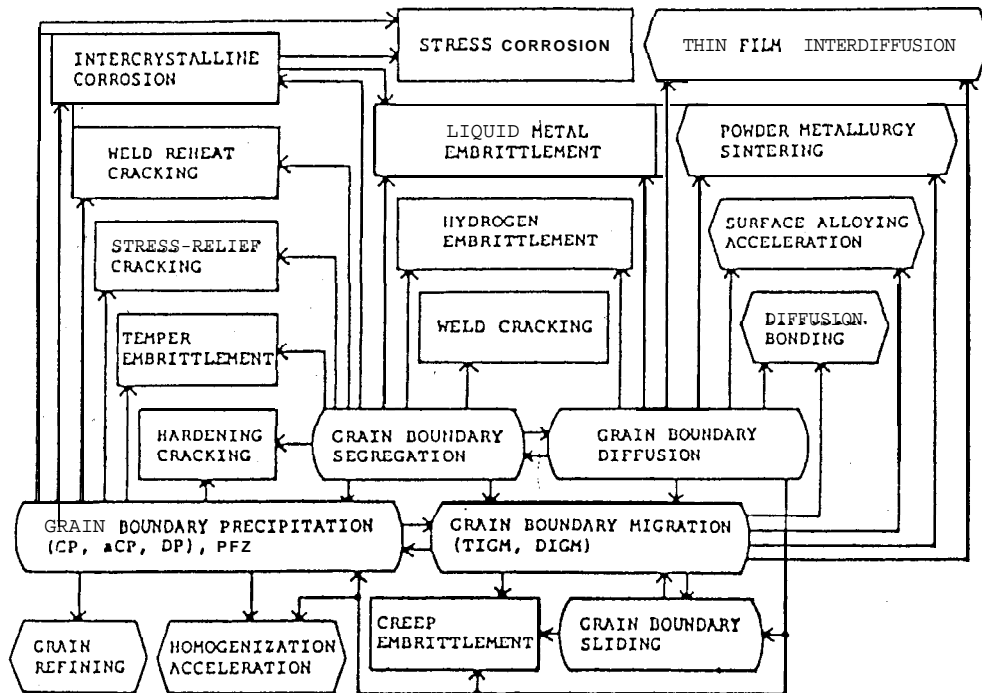


圖 1 粒界性質與材料破壞及材料製造應用

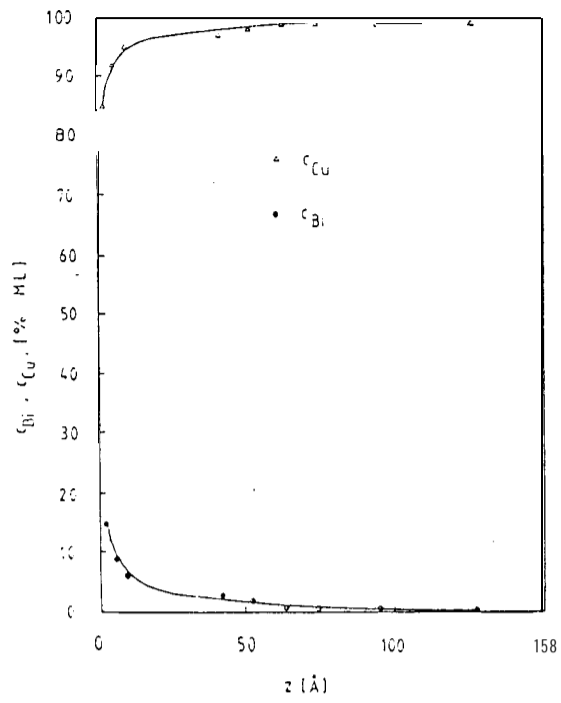


圖 2 歐傑光譜儀 (AES) 分析 Bi 元素在 Cu-Bi 合金粒界偏析之成份深度分佈

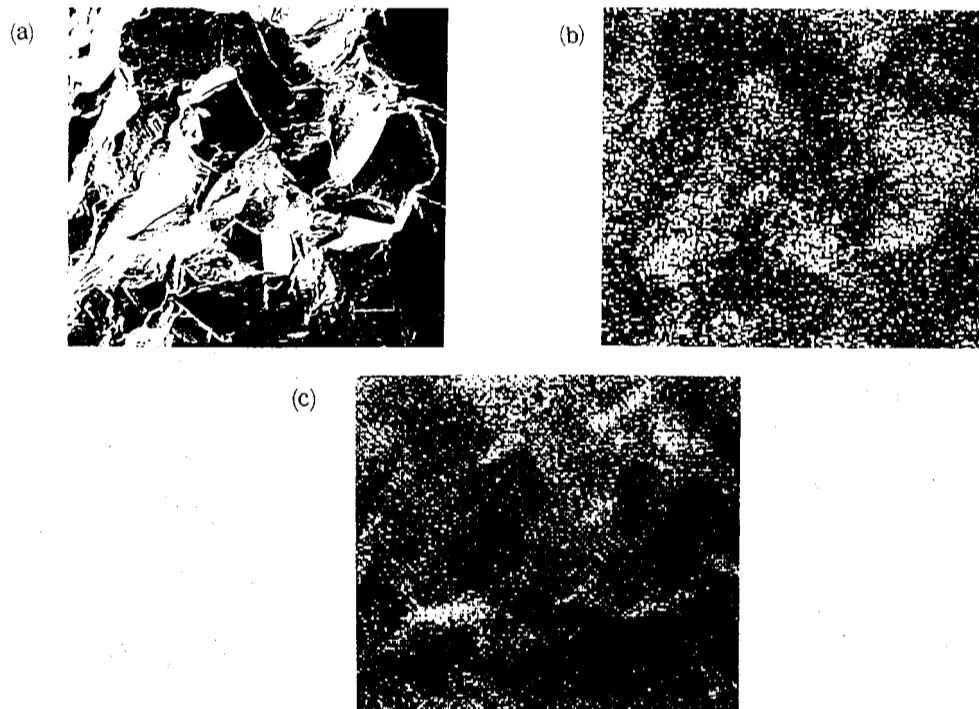


圖 3  $Ni_{77}Al_{22}Zr_1+500 \text{ ppm B}$  鎳鋁介金屬化合物破斷面之歐傑光譜成份表面分佈圖  
3a: 破斷面二次電子成像, 3b: 硼元素分佈, 3c: 鋁元素分佈

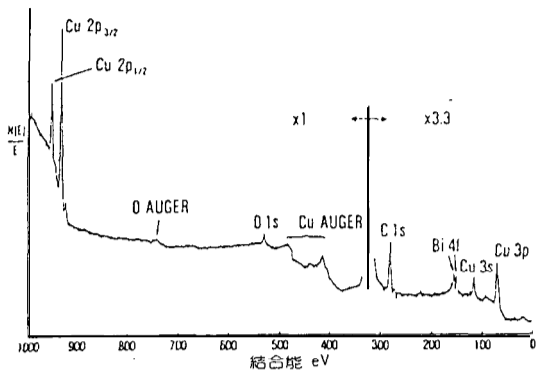


圖 4. 光電子化學分析儀 (ESCA) 分析 Cu-Bi 合金粒界偏析

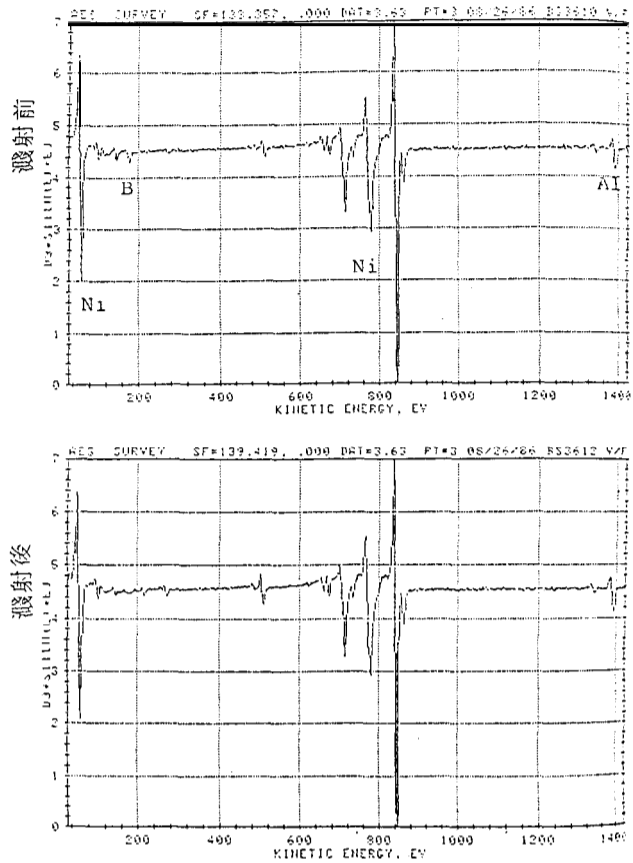


圖 5.  $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{22}\text{Zr}_1+500 \text{ ppm B}$  鎳鋁介金屬化合物破斷面之歐傑光譜分析譜線 5a: 濺射前, 5b: 濺射後

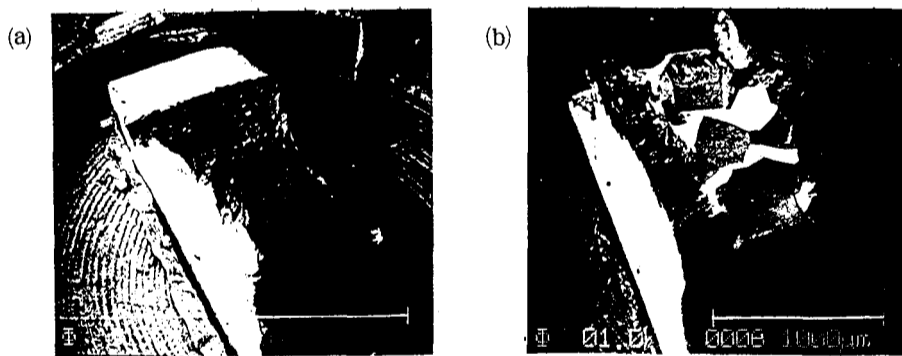


圖 6.  $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{22}\text{Zr}_1+500 \text{ ppm B}$  鎳鋁介金屬化合物破斷面之歐傑光譜儀分析之二次電子成像圖 (SED)  
6a: 熱機處理後, 6b: 熱機處理並於  $1200^\circ \text{C}$  空氣爐中均質化處理 100 小時

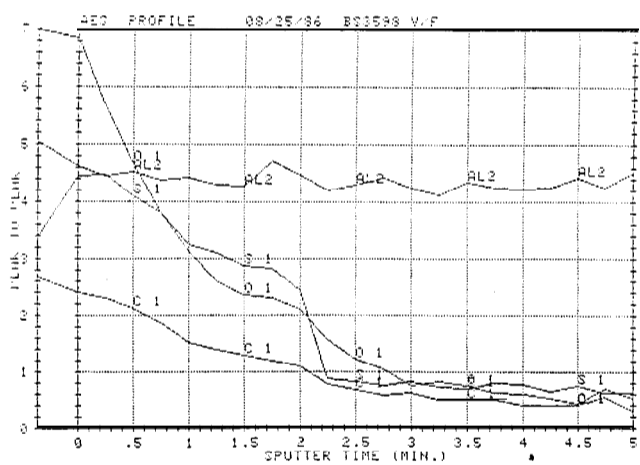
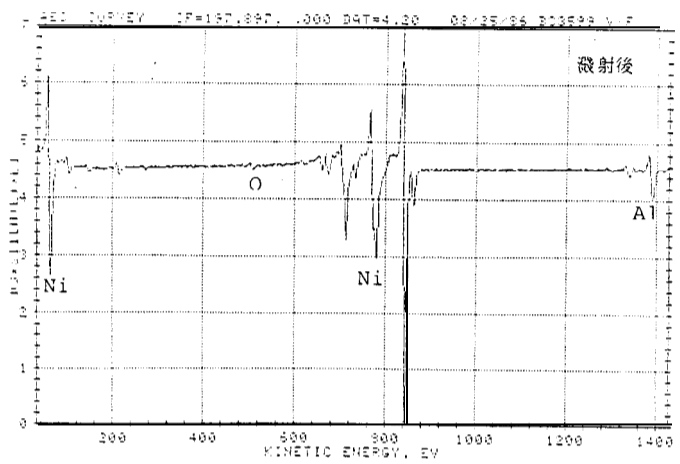
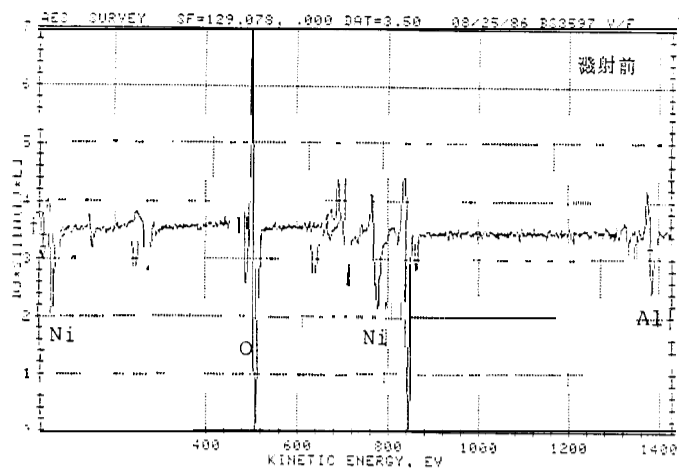


圖 7.  $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{22}\text{Zr}_1 + 500 \text{ ppm B}$  鎳鋁介金屬化合物於  $1200^\circ \text{C}$  空氣爐中均質化處理 100 小時之歐傑光譜分析  
 7a: 濺射前, 7b: 濺射後, 7c: 歐傑成份深度分佈

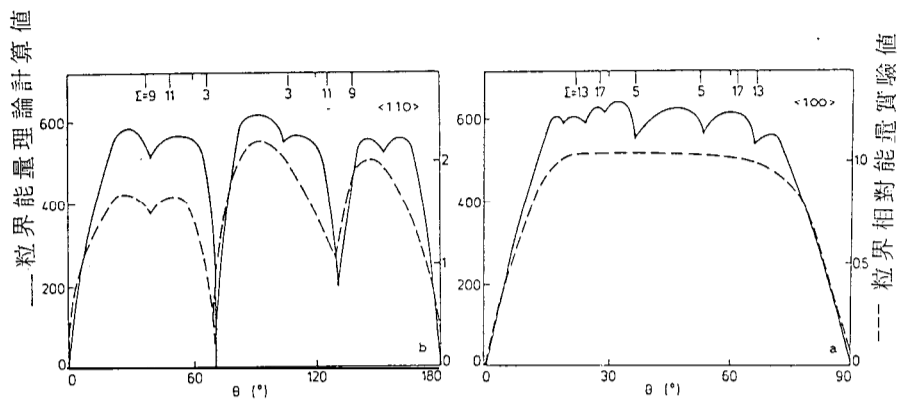


圖 8. 理論與實驗所得粒界能量與方位差之關係，圖上方之 $\Sigma$ 為對應晶格密度倒數 (Hasson & Goux, 1970)

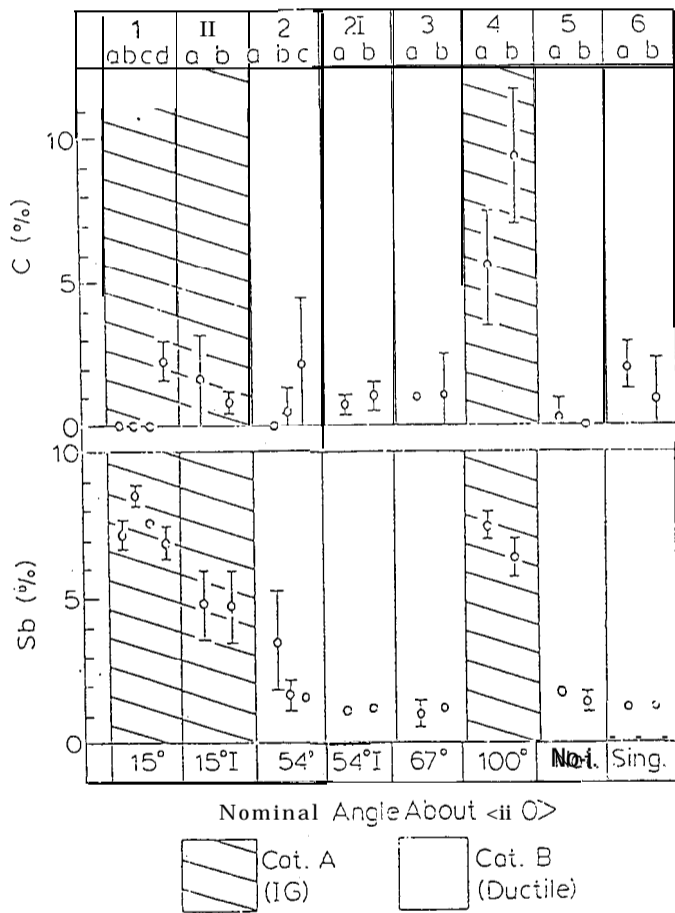


圖 9. Cu-Sb 合金粒界偏析與粒界方位差之關係

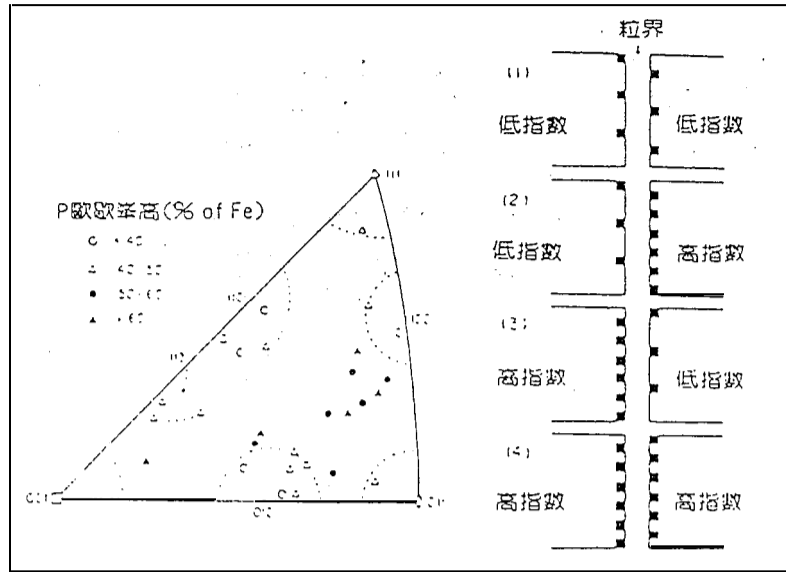


圖10.粒界偏析與粒界面結晶方位之關係 ( Suzuki, 1981)

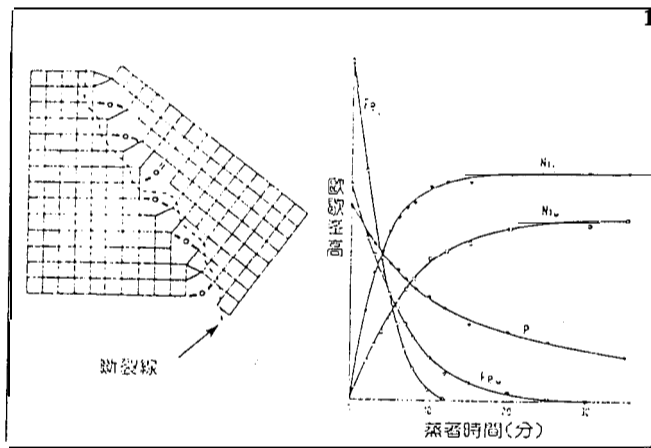


圖11.粒界偏析與粒界斷裂機構 ( Erhart, 1983)