

科技用書

材料表面測定技術

研討測定機器構成操作原理

介紹材料表面測定原理技術

提昇工程技術提高產品層次

王志方編著
復漢出版社印行

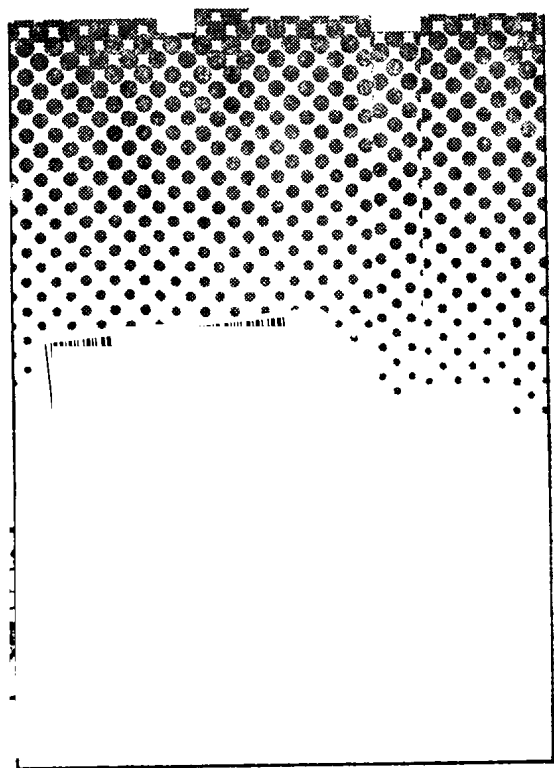
科技用書

材料表面測定技術

研討測定機器構成操作原理

介紹材料表面測定原理技術

提昇工程技術提高產品層次



王志方編著
復漢出版社印行

中華民國七十七年八月出版

材料表面測定技術

版權所有
翻印必究

平裝 B 二〇〇元
精裝 二〇四元

著者：王 志 方

出版者：復 漢 出 版 社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥〇〇三二五九一一三號

發行人：沈 岳 林

印刷者：國 發 印 刷 廠

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

金屬及非金屬材料，在進行研究及選用時，對素材表面進行瞭解，乃是必須的手法和重要性質情報資料。不過，固體材料表面的研討，涉及物理、化學、電子、機械、材料結構等各分野科學的綜合。以各科目整合科學，藉各種材料表面分析，測定器收集科學情報激增，對應於優良精密製品或開發新素材，使得材料表面測定情報更為重要。

以前，由於精密測定機器種類，數量少，而設置價格昂貴，通常工業進步國家也只用於特殊研究室，但最近已漸廣置於一般研究室或生產部門現場，使現場技術者或大專生都有易於研究利用的機會。

科學的進步通常是互動的，表面測定機器推廣後，現代的趨勢，要求機器精確性、機能性，裝置也趨於大型化，跟著操作法也就複雜化。欲對所期望分析結果正確，需要相當知識和經驗。情況成為常需專屬分析操作人員。

現代測定機器雖然有完整操作手冊，或專門說明書。但欠缺對廣泛範圍表面分析一般性參考書。測定機器的一般共通性能，測定原理，操作上一般性注意事項或手法，也都缺少專有參考用書，本書正是補足上述不足而編撰。本書介紹測定機器，介紹測定原理和技術，概論材料表面處理的現況，內容可供材料科學教學選用。及材料的開發，材料加工各別分野選材，研究者，技術者活用。

第一章介紹素材表面及表面層特性，第二章介紹現代工業產品對表面處理技術及應用概況，第三章說明材料表面測定試料的作成。第四、五章概述各種測定機器原理原則及構成。第六、七、八、九章分別解敘各種測定法，全書互為呼應理論及操作，貫通此專門領域的全部工程技術。但願本書出版能提升科技和產品層次。

目 次

第1章 表面特性與表面分析用機器	1
1-1 表面與表面層	1
1-2 金屬、無機材料的表面特色	2
1-3 表面的測定對象與適用機器	4
第2章 材料表面處理工程概論	8
2-1 前處理	8
2-1-1 脫脂	8
2-1-2 酸處理	14
2-1-3 化成處理	19
2-2 電鍍	23
2-2-1 電鍍處理的計測	23
2-2-2 鍍液的分析法	25
2-3 化學鍍金	31
2-3-1 化學分析法	32
2-3-2 機器分析法	33
2-4 熔融鍍金	33
2-4-1 連續式熔融鍍鋅	33
2-4-2 連續式熔融鍍鋅生產線的概要	34
2-4-3 無氧化爐用板溫計	35
2-4-4 鋅附着量自動控制	36
2-5 塗裝	37
2-5-1 空氣噴塗	38
2-5-2 無氣噴塗	40
2-5-3 靜電塗裝	41

2-5-4	電着塗裝	43
2-6	蝕刻	47
2-6-1	乾蝕	47
2-6-2	濕蝕	52
2-7	真空處理	56
2-7-1	物理蒸著 (PVD)	56
2-7-2	化學氣相成長 (CVD)	60
2-8	陽極氧化	62
2-8-1	脫脂	63
2-8-2	電解研磨, 化學研磨	64
2-8-3	鹼浸漬及蝕刻	64
2-8-4	硝酸浸漬	65
2-8-5	陽極氧化	65
2-8-6	染色	68
2-8-7	封孔處理	69
2-9	表面硬化	70
2-9-1	滲碳氮化	70
2-9-2	滲碳操作	70
2-9-3	硬化層的測定	71
2-9-4	鋼滲碳硬化層深度測定法	73
2-9-5	鐵鋼的氮化硬化層深度及表面硬度測定法	73

第3章 試料作成及真空測定 75

3-1	試料的一般作成法	75
3-1-1	試料的切斷法	75
3-1-2	試料的研磨法	76
3-2	真空泵浦與真空計	79
3-2-1	真空概要	79
3-2-2	真空泵浦的種類與性能	82
3-2-3	真空度的測定法	86

第 4 章 表面觀察泛用機	89
4 - 1 光學顯微鏡	89
4 - 1 - 1 基礎事項	89
4 - 1 - 2 金屬顯微鏡	93
4 - 1 - 3 相位差顯微鏡	94
4 - 1 - 4 微分干涉顯微鏡	95
4 - 1 - 5 其他干涉顯微鏡	96
4 - 2 掃描電子顯微鏡	98
4 - 2 - 1 掃描電子顯微鏡的原理	98
4 - 2 - 2 試料與觀察法的一般事項	100
4 - 2 - 3 試料掃描電子顯微鏡的組成分析法	103
4 - 3 透過電子顯微鏡	106
4 - 3 - 1 構造與操作法	106
4 - 3 - 2 薄膜試料與複製品試料的作成法	108
4 - 3 - 3 格子像與電子繞射線	111
第 5 章 表面分析用各種機器	116
5 - 1 利用X光的構造解析與分析法	116
5 - 1 - 1 X光的發生與檢出	116
5 - 1 - 2 結晶所致X光的繞射	118
5 - 1 - 3 結晶解析	118
5 - 2 利用X光微分析器 (XMA) 的分析法	121
5 - 2 - 1 XMA的構造與原理	121
5 - 2 - 2 試料的作成方法	126
5 - 2 - 3 結果的解釋與應用例	127
5 - 3 Auger 電子分光分析法	137
5 - 3 - 1 利用 Auger 電子分光裝置分析的原理	137
5 - 3 - 2 Auger 電子分光裝置的構造與試料的準備	138
5 - 3 - 3 結果與應用例	139
5 - 4 X光光電子分光法 (ESCA)	143

5-4-1	E S C A的分析原理	143
5-4-2	結果的解釋與應用例	144
5-5	用離子微分析器的分析法	146
5-5-1	利用離子微分析器的分析原理	146
5-5-2	應用例	148
5-6	利用外激電子放射的分析法	153

第6章 加工變質層各種測定法 157

6-1	加工變質層概要	157
6-2	結構外元素所致的變質與其測定法	158
6-3	結晶粒的微細化與其測定法	161
6-4	方位配列與其測定法	163
6-5	加工變態或結晶組織的紊亂與其測定法	166
6-6	殘留應力的一般測定法	168
6-6-1	殘留應力的生成機構	168
6-6-2	殘留應力的一般測定方法	170
6-6-3	利用層除去法測定殘留應力	171
6-7	利用X光測定殘留應力	172
6-7-1	特 色	172
6-7-2	背面反射法	172
6-7-3	力學的關係式	174
6-7-4	實驗實施上的留意事項	175
6-8	表面裂紋的測定法	179

第7章 表面粗糙度測定法 182

7-1	表面粗糙度的重要性	182
7-2	表面粗糙度的定義與表示法	182
7-3	粗糙度測定法的分類	185
7-4	觸針式表面粗糙度測定器	185
7-4-1	觸針的前端半徑、測定荷重及掃描速度的關係	185
7-4-2	檢出機構	187

7 - 4 - 3	性能與數據處理機能	188
7 - 5	光波干涉法	189
7 - 6	切斷法	191
第 8 章	接觸面的測定法	193
8 - 1	固體接觸的機構	193
8 - 2	真空接觸面積的測定法	196
8 - 2 - 1	放大觀察法	196
8 - 2 - 2	電氣測定法	197
8 - 3	硬度測定法	197
8 - 3 - 1	材料的機械性質與硬度的關係	197
8 - 3 - 2	硬度測定法的分類	198
8 - 3 - 3	Brinell硬度的測定法	200
8 - 3 - 4	Vickers 硬度的測定法	201
8 - 4	破壞韌性的測定法	202
8 - 4 - 1	何謂破壞韌性	202
8 - 4 - 2	利用M I 法的破壞韌性測定法	205
第 9 章	破面的觀察與評價法	208
9 - 1	何謂破壞形態學	208
9 - 2	破面形態學的實用	208
9 - 3	破面的分類	211

第1章 表面特性與表面分析用機器

1-1 表面與表面層

固體表面是指接觸物質周圍環境的交界面。因而，固體表面性質與該固體固有的物理、化學或機械性性質有密切的關係。例如，與表面有關的物理性質有光的反射或吸收、熱的吸收或放射、電子的放射等。與化學性質有關者有接觸、摩擦、摩耗、變形、破壞等。這些現象又彼此關連，使現象複雜化。故須正確把握表面本身及相鄰表層部的組成、結晶構造、電子狀態、吸著、起伏、缺陷、變質等。

最近只在巨視立場把握表面特性，幾乎不可能開發有高度性質的新素材，須把握、控制原子、分子階層的微視狀態，才能開發有新機能的材料。電子工學及真空技術的進步，有助於在微視立場解明物質的表面狀態，開發各種新式表面分析法，可取得表面的原子配列或原子結合狀態等重要情報。

但問題在情報發生源的深度，所得情報源的深度大致取決於測定器材，欲收集的情報深度因研究者的專門分野而大異。工學上把數 μm ～數十 μm 的深度當成表面層，表面可解釋為包括表面層的廣義領域。有人把表面的範圍分為：

- (1)表面吸著物——物理吸著、化學吸著。
- (2)化學組成因表面吸著而變化的數原子層範圍——亦即數 $\text{\AA}$ 以下
- (3)接着界面等化學反應明顯進行，但目前為電子線擴散的範圍以下——亦即數百 $\text{\AA}$ 以下。
- (4)進行氧化及其他反應的 μm 級。
- (5)數 μm 以上。

一般以數百 Å 以下為表面，依狀況考慮 μm 級深度以下的表面層，因而，暫且把表面下數原子層而組成、構造、電子狀態等異於固體內部 (bulk) 的部份稱為表面，包括表面而深數 $\mu\text{m} \sim$ 數十 μm 的層稱為表面層。

但是，表面接觸固體，氣體及液體，固體表面常被環境因子污染，難得清淨的表面。為防止因周氣而變質，人工形成的皮膜，加工力影響形成的皮膜、固體面曝露於大氣中時形成的表面皮膜等可如下分類：

- (1) 防銹、裝飾用鍍層。($1 \sim 20\mu\text{m}$)
- (2) 陽極處理膜之類防蝕層 ($\sim 10\mu\text{m}$)
- (3) 機械加工過的金屬或合金表面形成的高應力層 ($\sim 10\mu\text{m}$)
- (4) 天然礦物表面的變質 ($10\text{Å} \sim 10\mu\text{m}$)
- (5) 銹皮膜 ($5\text{Å} \sim 20\mu\text{m}$)
- (6) 物理吸着層 ($\sim 500\text{Å}$)
- (7) 單分子層 ($5 \sim 100\text{Å}$)
- (8) 化學吸着層 ($\sim 5\text{Å}$)
- (9) 可成活性中心的層 ($\sim 2\text{Å}$)
- (10) 單原子層 ($\sim 2\text{Å}$)

以表面或表層部為研究對象時，欲知情報源的深度大異，須選符合研究目的的分析機器或測定機器。

1-2 金屬、無機材料的表面特色

有各種模型說明固體最外面到內部的構造，結晶質的固體表面用圖 1.1 的 TLK (Terrace-Ledge-Link) 模型較易瞭解，表面有原子級的平坦場所 (terrace)，該處有吸着原子 (adatom)、空孔、格子間原子等缺陷，平坦部與平坦部之間有稱為凸緣 (ledge) 的明銳階差，其形狀很少是直線狀，通常彎曲 (扭折、kink)，或有吸着原子附着。固體表面構造如此複雜是由於表面能位很高而不安定，所以該處吸着其他原子或自行改變表面形狀，該固體依所處環境而降低表面的自由能。

但如前述，表面的構造異於固體內部的原子配列，表面層全域的原子配列紊亂。在固體表面，有異於固體內部的複雜物性，例如，擴散作

用在固體內部是以空孔為媒介的體積擴散而緩慢，在表面却因原子配列

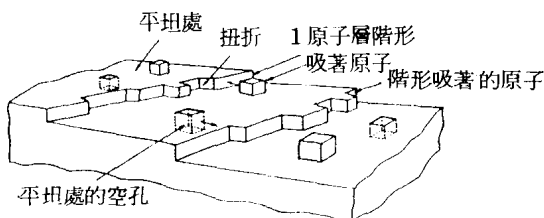


圖 1.1 TLK 模型表示的固體表面構造

紊亂而容易移動，所以表面擴散非常活潑。因而，在相當大的深度，有原子紊亂的表面層擴散現象不易判定為沿表面層的擴散或表面層內的擴散。

結晶質的物質在結晶粒界也是原子配列紊亂，該處諸現象也是決定物質特性的重要因子。

鐵鋼材料為結晶質的構造材料，近年要求高品位製品，以薄板為例說明表面分析法的重要性。薄鋼板的熔接性、塗料密着性、耐蝕性、化成處理性等受表面層化學組成、化學性質影響。薄鋼板的表面化學性質很受表面的碳影響，表面碳量超過某限度（ $6.9\text{mg}/\text{m}^2$ ）在某些用途就不合格。表面的碳由有機質碳、無定形碳、石墨組成，這些碳的狀態分析需要X光光電子分光法的知識。材料的特性因本身的構成元素及所處環境的污染物而變化，須認識包括污染層的表面層。氣體與固體的反應為固體表面本身與其上化學種的相互作用，但X光光電子分光裝置及各種表面分析裝置大都在高真空下使用，實際的相互作用却在常壓～高壓力下發生，所以，需要可當場（*in situ*）使用的分析器材，偏光調度變紅外分光裝置可在較高壓力下分析表面化學種的變化。

非晶質金屬是把液狀金屬急冷固化，以免原子配列形成長周期規則性。此種材料有相鄰原子間距離等短範圍的規則性。却無結晶質金屬那種結晶粒界、轉位、積層缺陷或起因於擴散的第2相、介在物、偏析等，有很多結晶質金屬所無的特色。近年重用為磁性材料、耐蝕材料。

為增高金屬材料的耐蝕性，須使金屬表面不動態化，例如含鉻的非晶質合金在鹽酸中形成以水和含氧氫化鉻為主成分의皮膜而不動態化，

此時，材料表面富活性，且無化學不均勻部，表面容易形成均勻皮膜，而且，會使皮膜不安定的成分會迅速溶於鹽酸中，只殘留對皮膜有效的成分，形成不動態皮膜，增高耐蝕性。非晶質金屬因表面富活性而得有其特性的特性。各種觸媒的特質也與表面活性有關，但詳情不明。

無機材料有陶瓷與玻璃，最近技術進步，除了從氣相直接析出的非晶質之外，陶瓷常為結晶質。玻璃除了特殊的結晶質玻璃外，可說是非晶質。燒結性不良的共價鍵性陶瓷材料燒結時，常添加氧化物為燒結助材，此時，在三個結晶粒集成的三重點偶爾有非晶質物質存在，結晶內部的原子配列有長範圍的規則性。

玻璃在第一配位附近（非常接近一個原子之處）有短範圍的規則性，但異於通常的結晶質物質，無長範圍的原子配列規則性，以下介紹有關無機材料構造的二三說法：

結晶子模型：這是調查方石英、矽凝膠、氧化矽玻璃的X光繞射圖形時，在同組成結晶的強峯位置有寬峯，所以提案此模型說明，此模型認為玻璃由結晶子（非常小的結晶）構成。

不規則網目模型：玻璃成無對稱性或周期性的三次元網目構造，為配列無規則性的模型。

表面皮下模型：全無對稱性的表面 subsurface（皮下）層存在有對稱性之內部構造表面。

固體為眾多各種構成原子的集合體，其微細組織或構造關連到材料的特性。因測定內部狀態的方法有限，為瞭解材料的性質，常從外方觀察，捕捉表層部對外來刺激之響應而判斷，本書針對以表面或表層部為對象的常用測定分析觀察器材，說明測定原理、適用範圍或能力，使用上的留意事項、應用法等。

1-3 表面的測定對象與適用機器

表面、表面層的構造，組成及電子狀態很影響材料特性，測定它們時，情報源深度因測定方法或條件而異，須選擇適合測定目的的測定手段。測定包括表面的表面層時，入射（一次）粒子（probe）常用電子、離子、光（電磁波）及中性粒子。這些入射粒子衝撞固體表面時，入射粒子與固體相互作用，引起彈性散射或非彈性散射，結果從固體表面

表 1.1 入射粒子與所得情報

入射粒子	觀察粒子	分析機器與方法	所得情報	特色
電 子	反射一次電子	依速電子能損失譜 (LEES)	吸着狀態	用數 eV 的低能量電子，可知吸着分子的振動狀態
	Auger 電子	Auger 電子分光 (AES)	元素分析、利用結合能， 化學效果的狀態分佈	用 3 keV 的電子線，可用 1 μ m 以下的電子束分析 表面
	離子	電子衝擊脫離法 火花型固體質量分析	吸着物的元素分析 微量元素分析	以微小電流衝擊表面，使吸着離子脫離分離質量
	特性 X 光 (紫外) 光 (可視光)	X 光微分分析器 (EPMA) 發光分光分析	微小部元素分析 元素分析	常用於微小部分分析，檢知深度約 1 μ m
	二次電子	離子中和譜 (INS) 離子散射譜 (ISS)	表面電子狀態，吸着狀態 單原子量的元素分析	利用 Auger 電子分析元素 (研究中) 用低速離子 (1~數 keV) 分析反射的一次離子能量
離 子	後方散射離子	後方散射 (IBS)	組成，元素分析、深度 、方向分佈	用數 MeV 的 He ⁺ ，測定後方散射的 He ⁺ 離子 能量
	二次離子	二次離子質量分析 (SIMS) 離子微分析 (LMA)	微量分析、深度方向 分佈	薄膜、表面分析、塊體的微量分析、深度 方向的濃度分佈
	特性 X 光	離子激起 X 光分析	元素分析	研究中
X 光 紫外線	光電子	光電子分析 (XPS) 真空紫外電子分光 (UPS)	元素分析 電子結合能	測定光電子的能量，分析電子的結合能，元素分析
X 光 軟 X 光	二次 X 光	螢光 X 光分析 軟 X 光分析	元素分析 電子狀態	照射軟 X 光 (10~10 ³ eV)，測定原子的電子狀態

表 1.2 分析機器的略稱

• AES	: Auger Electron Spectroscopy (Auger 電子分光)
• APFIM	: Atom Probe Field Ion Microscopy (原子探針電場離子顯微鏡)
• EAPFS	: Extended Appearance Potential Fine Spectroscopy (擴張出現電壓譜微細構造)
• ESCA	: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (化學分析用電子分光)
• EPMA	: Electron Probe Micro Analysis (電子探針微量分析)
• ELS (or EELS)	: Electron Energy Loss Spectroscopy (電子能量損失分光)
• FEM	: Field Emission Microscope (電場電子顯微鏡)
• FIM	: Field Ion Microscope (電場離子顯微鏡)
• FEED	: Field Emission Energy Distribution (電場放出電子能分佈)
• HEED	: High Energy Electron Diffraction (高速電子繞射)
• HREELS	: High Resolution Energy Loss Spectroscopy (高分解能損失分光)
• ISS	: Ion Scattering Spectroscopy (低速離子散射分光)
• INS	: Ion Neutralization Spectroscopy (離子中和分光)
• IMA	: Ion Microprobe Analysis (離子微探針分析)
• LEED	: Low Energy Electron Diffraction (低速電子繞射)
• RB	: Rutherford Backscattering Spectroscopy (Rutherford 後方散射分光)
• RHEED	: Reflection High Energy Electron Diffraction (反射高速電子繞射)
• RIRS	: Reflection Infra Red Spectrum (反射紅外線譜)
• SAES	: Scanning Auger Micro Analysis (掃描型 Auger 電子探針微分析)
• SIMS	: Secondary Ion Mass Spectroscopy (二次離子質量分析)
• SCANIIR	: Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation (SCANIIR)
• (S) EXAFS	: (Surface) Extended X-Ray Adsorption Fine Structure (表面用擴張 X 光吸收微細構造)
• SEM	: Scanning Electron Microscope (掃描型電子顯微鏡)
• STEM	: Scanning Transmission Electron Microscope (掃描型透過電子顯微鏡)
• TEM	: Transmission Electron Microscope (透過型電子顯微鏡)
• UPS	: Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (紫外線電子分光)
• XPS	: X-ray Photoemission Spectroscopy (X 光光電子分光)

放出電子、離子、或光 (X 光) 等觀測 (二次) 粒子。測定上述觀測粒子的強度、角度分佈及能量分佈, 可得來自表面及表面層的情報。因而, 決定欲得何一觀測粒子的何一情報, 即可決定使用機器, 但實際上, 不把握各觀測粒子的大概特色, 就無法決定使用機器。

用電子為入射粒子時, 觀測粒子用特性 X 光, 二次電子 (包括 Auger 電子)、後方散射 (反射) 電子及透過電子等。入射粒子用離子或中性粒子時, 主觀測粒子用二次離子, 對光的觀測對象為 X 光電子。表 1.1 是入射粒子用電子、離子及光 (電磁波) 時, 所得的觀測粒子與情報及其特色, 一般測定用機器。由表可把握所用機器概要, 還須把握目的觀測粒子從何範圍以何種正確度求得, 表 1.2 說明各種表面分析機器或分析法的略稱, 表 1.3 為一般用機器的分析面積或分解能等。

第二章以研究室、實驗室的泛用表面測定分析機器為對象, 解說測定原理、性能、特色、應用例。

表 1.3 各種分析機器的特色

項目	入射粒子	觀測粒子	分析面積	深度方向 分解能	橫方向 分解能	檢出濃度 界限	對陶瓷材 料的適用	特色
掃描電子顯微鏡 SEM (EDS)	電子	特性光	0.3mm ϕ	1 μ m	1 μ m	100 ppm	可 (碳蒸着)	可分析 B 以上的元素，也可觀察 2 次電子像、反射電子像
透過電子顯微鏡 (ELS)	電子	透光	10mm ϕ	100nm	100nm	0.1%	可 (薄膜)	可用電子解析法決定構造
透過電子顯微鏡 (ELS)	電子	透過電子	30nm ϕ	30nm	30nm	1%	可 (薄膜)	有利於輕元素 (Li~O) 的分析
Auger 電子分光裝置 (AES)	電子	Auger 電子	0.5 μ m ϕ	1nm	10 μ m	0.1%	可 (高角度) (試料台)	有利於極表面的分析
X 光微分析器 (EPMA)	電子	特性光	$\sim \mu$ m ϕ	1 μ m	1 μ m	0.05%	可 (碳蒸着)	泛用形、定量性高
離子微分析器 (IMA)	離子	2 次離子	1 μ m ϕ	1nm	10 μ m	1ppm	可 (電子噴射)	可由 H 分析，可測定同位素
X 光光電子分光 裝置 (ESCA)	光子	電子	10mm ϕ	5nm	1nm	0.1%	可	有效解析非化學量論的化合物

第2章 材料表面處理工程 概論

2-1 前處理

在此敘述主處理前利用化學脫脂及酸洗所致素材表面的清淨化、塗膜底用化成處理（可增進與塗膜的密著性）。

2-1-1 脫脂

表面處理用的各種素材表面都會有污物附著，污物包括接觸大氣所造成的各種氧化物或腐蝕生成物、各種機械加工時所用的加工油劑（切削油、潤滑油等），油性污物內部有時含有金屬的切削屑、金屬粉、磨料等，甚至有防銹油、人汗、指紋等，其中，除去油性污物的方法稱為脫脂，表 2.1 為所用處理液與操作的組合。

表 2.1 脫脂用處理液與其操作

處理液 \ 操作	浸漬	蒸氣	噴霧	電解	超音波
有機溶劑	○	○	○ (常溫)		○
乳 化 液 (溶劑+水+界面活性劑)	○		○		
鹼 (鹼溶液+界面活性劑)	○ (煮沸)		○	○	○

這些脫脂法稱為溶媒脫脂、鹼脫脂、乳液脫脂、電解脫脂等，其洗淨效果如圖 2.1 所示，愈後者愈良好，實際上依污物的種類、強弱、素材而選擇、組合。

圖 2.2 示其一例，先在初段電解洗淨除去強固的油脂（預備洗淨）