

原子級解析七系列鋁合金奈米析出物顯微結構演化之回顧

Review on a Atomic-scale Investigation of the Microstructure Evolution of Nanoscale Precipitates in 7xxx Series Aluminium Alloys

鍾采甫、楊侑倫、蕭健男、曹正熙、李威志、楊哲人

Tsai-Fu Chung, Yo-Lun Yang, Chien-Nan Hsiao, Cheng-Si Tsao, Wei-Chih Li, Jer-Ren Yang

前瞻性高強度七系列 (Al-Zn-Mg-Cu) 鋁合金，經由人工時效熱處理衍生出多型態奈米 η 析出物，透過高解析穿透式電子顯微鏡影像 (HR-TEM) 與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像 (Cs-corrected HAADF STEM)，進一步解析主要析出相 η_1 、 η_2 和 η_4 之顯微結構。搭配快速傅立葉轉換法與模擬相對應繞射圖譜，可清楚鑑定析出物與鋁合金基地的晶體方位關係。進一步，透過真實原子布局影像，釐清相對應 $(11\bar{2}0)\eta_1$ 、 $(10\bar{1}0)\eta_2$ 和 $(0001)\eta_4$ 晶面上，所呈現 zig-zag、sandwiched 和 six-fold 原子排列結構情況。此外，巨觀下，奈米析出物的形貌、尺寸大小與體積百分率可藉由小角度 X-ray 散射，加以定量分析。微觀角度中，奈米析出物之間的演化，如：GPII zones 或多型態奈米 η 析出物，亦可藉由 sympathetic 成核成長機制，於第二相 AlMn_6 界面孕育而出。此外，3D 針尖電子顯微鏡影像重構是未來更能進一步點出傳統以二維投影影像的盲點。然而，高端儀器的重裝備，更需搭配良好的試樣準備與後續影像重構的尖端技術，才能為材料晶體結構演化展開下一個序章。

Multi-types of η precipitates are created in the advanced and high-strength 7xxx series (Al-Zn-Mg-Cu) aluminium alloys, subjected to the artificial ageing treatment. Employed high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and Cs-corrected high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (Cs-corrected HAADF STEM), it can further elucidate the microstructures of η precipitates, such as η_1 , η_2 and η_4 . Furthermore, the orientation relationships between the aluminium matrix and η precipitates are clearly identified by the fast Fourier transform (FFT) diffractogram and the simulated diffraction pattern. In the present work, it has been found that the atomic edge-on configurations of η_1 , η_2 and η_4 are characterized as the zig-zag, sandwiched and six-fold atomic arrangements, grown on the $(11\bar{2}0)\eta_1$, $(10\bar{1}0)\eta_2$ and $(0001)\eta_4$ planes, respectively. Additionally, the size, morphology and volume fraction of precipitates can be estimated by small-angle X-ray scattering. We also indicate the nucleation of GPII zones and multi-types of η precipitates on the interface of the AlMn_6 second phases. The 3D electron microscopy imaging is presumably to shed light on the 2D microstructures. The beginning of the crystal structure in materials would be supported by the high-end instruments but also the good sample preparation and the cutting-edge image reconstruction.

一、前言

輕量化且高強度七系列鋁合金，其成份以 Al-Zn-Mg-Cu 為主要大宗，常應用於我國前瞻性航太國防材料、國艦國造船艘結構以及未來 6G 低軌道衛星之用材。高強度，取決於時效熱處理 (ageing treatment) 之時效溫度的高低與時效時間的長短，孕育而生不同種類與數量之奈米尺度的析出物 (nano-scale precipitate) 於鋁合金基地內⁽¹⁻⁴⁾。而此合金之抗應力腐蝕能力 (stress corrosion cracking, SCC)，卻與兩兩相伴共存晶粒之間的晶界上，其奈米級析出物之種類和析出物之間分布情況，息息相關⁽⁵⁻⁷⁾。

七系列鋁合金經由高溫固溶熱處理 (heat solution treatment)，約 470 °C，時間可為 1 小時或 24 小時，使得大量溶質原子，如：Zn、Mg 和 Cu，回溶至鋁合金基地。隨後快速水淬，促使基地中溶質原子與空隙缺陷 (vacancy) 呈現過飽和狀態。而置於室溫環境下 (即，自然時效熱處理，nature ageing treatment)，基地內生成大量 GPI/II zones。近年來，高溫固溶熱處理已由以往單一高溫度固溶熱處理，改為多段且多溫區高溫度固溶熱處理。其目的在於使鋁合金能均勻受熱之外，亦可分別促使鋁合金中不同第二相，如：AlMn₆ 和富含鐵元素相，於不同溫區之高溫度固溶熱處理回溶，而使溶質原子過飽和度增加。另一方面，文獻指出⁽²⁾，鋁合金，其 GP zones 可分為主要兩類。一類為 GPI zones；而另一類為 GPII zones。兩者皆為板片狀，存在於二系列鋁合金基地當中。GPI zones 以單層原子厚度，生長於鋁合金基地 {100}_{Al} 平面 (habit plane)；GPII zones 以 3–5 原子厚度，生長於鋁合金基地 {111}_{Al} 平面。然而七系列鋁合金，GPI zones 大多被認為球狀，但在商業產品的鋁合金內很少被清楚鑑定其存在；而七系列鋁合金的 GPII zones 則與二系列鋁合金的 GPII zones，其形貌與結構特徵相似。然而，是否球狀 GPI zones 是受到七系列與二系列鋁合金基地中合金元素的不同，而有所影響，尚未釐清。另一個值得探討的問題，兩種不同系列鋁合金中，合金元素卻不影響薄片狀 GPII zones 成長的型貌與相對應於鋁合金基地之成核面 (habit plane)，更是可進一步探討的課題。此外，近期文獻指出⁽⁸⁾，長達 15 年至放於室溫環境的七系列鋁合金，其鋁合金基地內有大量且型貌似球狀的團聚物或者 GPI zones 存在，是否 GPI zones 生成需要極長得的時間下，才穩定生成於鋁合金基地內部。再者，球狀 GPI zones 轉換為薄片狀 GPII zones，其成核成長機制又為何，是更值得探討與深入的學術科研課題。

經過室溫自然時效的七系列鋁合金，伴隨後續高溫時效熱處理，約 120–160 °C (即，人工時效熱處理，artificial ageing treatment)，時效時間大多遵循安全航太材料規範長達 24 小時。而存在於鋁合金基地內的 GPI/II zones，因高溫而部分溶解回基地內，再次達擬態條件下的溶質原子的過飽和環境。進而誘發奈米尺度 η' 析出物 (Mg₂Zn_{5-x}Al_{2+x} (x = 2 to 4)) 於不同成核位置孕育而生⁽²⁾。文獻指出⁽²⁾，GP zones → η' 析出物的成核成長機制，恰似 2.25 Cr-1Mo (wt%) 鋼鐵合金中^(9, 10)，經高溫熱處理製程後，M₃C 碳化物於鐵基地內回溶，而後於不同位置誘發成核橢球狀 M₂C 碳化物，此成核成長機制為鋼鐵合金中，為著名的碳化物之 separated 成核成長機制。當七系列鋁合金藉由人工時效熱處理，達到機械強度的最佳化，往往犧牲延展性與抗應力腐蝕能力等性質。此時，有大量 η' 析出物，生長於面心立方晶格 (FCC) 鋁合金基地的四個 {111}_{Al} 平面上，即稱 η' 析出物有四個 variants (於三維空間下，variants 相互之間擁有對稱且等效之方位關係)。而 η' 析出物與鋁合金基之方位關係 (orientation relationship)，(0001) η' // (1 $\bar{1}$ 1)_{Al} and [10 $\bar{1}$ 0] η' // [110]_{Al}^(2, 11)。以電子顯微鏡順沿 [110]_{Al} 晶軸觀察，卻往往僅能觀察到 2 個 η' 析出物 variants 存在鋁合金基地中 (即，生長於

($\bar{1}\bar{1}1$)_{Al} 和 ($\bar{1}11$)_{Al} 平面上的 η 析出物)，此現象正亦可由晶軸關係方程式 (zone equation)⁽¹²⁾，加以釐清析出物成長面 ($\bar{1}\bar{1}1$)_{Al} 與鋁合金基地面之 $[110]_{Al}$ 法線之間的方向關係。

隨後二階段人工時效熱處理 (two-step artificial ageing treatment) 或潛變時效熱處理 (creep-age forming treatment) 的導入已完成第一階段人工時效熱處理之七系列鋁合金。介穩定的 η' 析出物，逐步轉換為穩定態的 η -MgZn₂ 析出物⁽²⁾，而 η' 析出物 \rightarrow η 析出物的成核成長機制，恰似 18.6Cr-3.4W-3.63C (wt%) 鋼鐵合金中^(10, 13)，經高溫熱處理製程，單一顆 M₃C 碳化物從內部或其與鐵基合金之界面，逐步相轉換且成核出 M₇C₃ 碳化物、M₂₃C₆ 碳化物和最終轉換為 M₆C 碳化物。此成核成長機制涉及基地內部溶質原子擴散至既有初期碳化物界面，而逐步改變同一顆碳化物其內部組成成份與晶體結構，則稱此為 *in-situ* 成核成長機制^(10, 13)。穩定態的 η 析出物散布於鋁合金基地內或者晶粒之間的晶界上，進而改善材料之延展性與抗應力腐蝕能力。更值得注意地，鋼鐵合金⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。以 Fe-22Cr-5Ni (wt%) 雙相不銹鋼⁽¹⁶⁾ 為例，既有的沃斯田鐵相 (γ)，其界面為較低成核位置，有利於另一個新的沃斯田鐵相 (γ) 成核與成長。兩個沃斯田鐵相 (γ)，擁有相同的晶體結構與成份，且新生成的沃斯田鐵相，如同牙齒形貌孕育於既有的沃斯田鐵相界面，稱此成核成長機制為：*sympathetic* 成核成長機制。是否鋁合金的奈米析出物亦有 *sympathetic* 成核成長機制，是更值得探索的議題。而另一方面，潛變時效熱處理 (CAF)，通常於最後一階段時效熱處理過程，施以一道低於降伏強度 (yield strength) 的壓縮／拉伸彈性應力，以誘發差排與其他缺陷結構於熱處理過程中相伴而生，除了提供大量析出物成核點^(17, 18)，亦加速 η 析出物的成長。此 CAF 熱處理製程被認定為更有效平衡強度－延展性/抗應力腐蝕能力的槓桿法則。然而，CAF 熱處理過程中與析出物成長相伴而生的差排與其他缺陷結構，是否造成 η 析出物顯微結構演化的改變，進而影響到其機械性能，尚需更多研究加以釐清。

近期，以球面像差校正－高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡 (Cs-corrected high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, Cs-corrected HAADF STEM)，鑑定鋁合金中奈米析出物其種類與晶體結構主要依據^(1, 2, 18, 19)。以往，高解析穿透式電子顯微鏡影像 (high-resolution TEM micrograph) 搭配快速傅立葉轉換法 (fast Fourier transform, FFT) 以及與商業化繞射圖譜軟體，如：CaRIne⁽²⁰⁾ 等軟體，可準確提供單一析出物與鋁合金基地之晶體方位關係 (orientation relationship)⁽²⁾。六立方堆積結構 (hexagonal close-packed, HCP) 之 η 析出物，根據與鋁合金基地的方位關係，可分為 11 種型態，即， η_1 - η_{11} 析出物⁽²⁾。然而，藉由高解析穿透式電子顯微鏡晶格影像技術 (lattice image)，解析鋁合金多型態奈米 η 析出物晶體結構，往往受限於鋁合金基地與析出物所產生的 Moire fringes 影響，而無法清楚釐清鋁合金基地內奈米 η 析出物結構表徵。反而，將大多數相同成核與成長面 (habit plane) 的多型態奈米 η 析出物，視為同一種型態的奈米 η 析出物。相反地，以球面像差校正－高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡技術⁽¹⁹⁾，在不考慮鋁合金基地的影響下，奈米 η 析出物擁有三種主要原子布局，即，six-fold、sandwiched 和 zig-zag 原子排列結構 (atomic arrangement)，可呈現於 HCP 晶體結構 η 析出物之本身相對應 (0001) η 、(10 $\bar{1}0$) η 和 (11 $\bar{2}0$) η 晶面。藉由奈米 η 析出物原子結構排列 (atomic arrangement) 的獨特性與其相對於鋁合金基地成長面之方位關係 (orientation relationship)，方可鑑定出 15 種的多型態奈米 η 析出物，即 η_{1-14} 和 η'_4 析出物⁽¹⁹⁾，如表 1。研究指出⁽²¹⁾， η_1 析出物，其方位關係： $(11\bar{2}0)\eta_1 // (110)_{Al}$ and $[0001] \eta_1 // [1\bar{1}0]_{Al}$ ，則 zig-zag 與 six-fold 原子排列結構分別沿著 $[11\bar{2}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ 與 $[0001]\eta_1 // [1\bar{1}0]_{Al}$ 晶軸下被觀察到。此外，沿著 $[11\bar{2}0]\eta_1 // [110]_{Al}$ 晶軸下，呈現 zig-

zag 原子排列結構的 η_1 析出物，大多為內含原子級晶格缺陷結構。但其原子級晶格缺陷結構卻尚未於 $[0001]\eta_1 // [1\bar{1}0]_{Al}$ 晶軸下被觀察到。另一方面， η_2 析出物，擁有與 η' 析出物相同的晶體方位關係， $(0001)\eta' // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta' // [110]_{Al}$ 和 $(0001)\eta_2 // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ ^(2, 11)。而沿著 $[11\bar{2}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ 晶軸下，則呈現 sandwiched 原子排列結構。然而，是否由於 η' 析出物其動態元素組成，導致其原子結構尚未被明確定義，至今仍尚未定論。除了 η_1 和 η_2 析出物為最常被觀察到的七系列鋁合金奈米析出物， η_4 析出物於時效熱處理過程中析出機率極高的奈米 η 析出物。近期研究指出⁽¹⁹⁾， η_4 和 η'_4 析出物，沿著 $[0001]\eta_4 // \eta'_4 // [110]_{Al}$ 晶軸下觀察，擁有相似 six-fold 原子排列結構但呈現截然不同的方位關係： $(0001)\eta_4 // (110)_{Al}$ and $[11\bar{2}0]\eta_4 // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$ for η_4 析出物； $(0001)\eta'_4 // (110)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta'_4 // [001]_{Al}$ for η'_4 析出物。而於 15 種甚至未來有更多種的多型態奈米 η 析出物，仍有部分 η 析出物其原子結構尚未被釐清。此外，最常見的 η_1 、 η_2 和 η_4 析出物，是否如同 η' 析出物，能孕育出不同 variants 存在鋁合金基地對稱的平面上，如同二系列鋁合金 (Al-Cu-Li) 中 T_1 -Al₂CuLi 析出物與 θ' -Al₂Cu 析出物，分別生長於鋁合金基地 $\{111\}_{Al}$ 和 $\{100\}_{Al}$ 平面，而其 4 個 T1 析出物變體與 3 個 θ' 析出物變體，分別或互相產生交聯與碰撞⁽²²⁾，而造成後續差排與析出物交互作用而產生不同作用機制，更是值得探索的議題。

表 1. 奈米 η 析出物以 15 種多型態晶體方位關係相對於鋁合金基地⁽¹⁹⁾。

	Orientation relationship		Morphology	Atomic arrangement	Ref.
η'	$(0001)\eta' // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[10\bar{1}0]\eta' // [110]_{Al}$	Hexagonal or rounded plate	Unknown	(1, 2, 11, 23-32)
η_1	$(10\bar{1}0)\eta_1 // (001)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_1 // [110]_{Al}$	Rod or plate	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_1$	(1, 2, 19, 23-25, 29, 30, 32-35)
η_9	$(11\bar{2}0)\eta_9 // (001)_{Al}$	$[1\bar{1}00]\eta_9 // [110]_{Al}$	Hexagonal prism	Sandwiched arrangement along $[10\bar{1}0]\eta_9$	(1, 2, 19, 24, 25, 36)
η_2	$(0001)\eta_2 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$	Hexagonal or rounded plate	Sandwiched arrangement along $[10\bar{1}0]\eta_2$	(1, 2, 19, 23-30, 33)
η_3	$(0001)\eta_3 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_3 // [110]_{Al}$	Hexagonal or triangular plate	Unknown	(1, 2, 19, 23-25, 29)
η_{10}	$(0001)\eta_{10} // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{10} // [1\bar{3}4]_{Al}$	Not indicated (a)	Unknown	(2, 19, 24, 25, 29)
η_{11}	$(0001)\eta_{11} // (110)_{Al}$	$[10\bar{1}0]\eta_{11} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Rod	Unknown	(2, 19, 24, 29)
η_4	$(0001)\eta_4 // (110)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_4 // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$	Rod	Six-fold arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_4$	(1, 2, 19, 23-25, 28-30, 32)
η'_4	$(0001)\eta'_4 // (110)_{Al}$	$[1\bar{1}00]\eta'_4 // [001]_{Al}$	Hexagonal plate or prism	Six-fold arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta'_4$	(19)
η_5	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_5 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[30\bar{3}2]\eta_5 // [110]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 19, 23, 24, 28, 29)
η_6	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_6 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[20\bar{2}1]\eta_6 // [1\bar{1}2]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 19, 23, 24, 28, 29)
η_7	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_7 // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$	$[10\bar{1}4]\eta_7 // [110]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 19, 23, 24, 28, 29)
η_8	$(\bar{1}2\bar{1}0)\eta_8 // (1\bar{1}2)_{Al}$	$[0001]\eta_8 // [31\bar{1}]_{Al}$	Rod	Unknown	(1, 2, 23, 24, 29)
η_{12}	$(0001)\eta_{12} // (1\bar{1}3)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{12} // [110]_{Al}$	Plate	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{12}$	(19)
η_{13}	$(0001)\eta_{13} // (042)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{13} // [100]_{Al}$	Rod	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{13}$	(18, 21)
η_{14}	$(0001)\eta_{14} // (153)_{Al}$	$[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{14} // [112]_{Al}$	Plate	Zig-zag arrangement along $[2\bar{1}\bar{1}0]\eta_{14}$	(18)

*表 1 出自於文獻⁽¹⁹⁾。

本研究，聚焦且回顧近期研究對於高強度七系列鋁合金 (Al-Zn-Mg-Cu aluminium alloy)，其 GPII zones、 η' 析出物、多型態奈米 η 析出物的發展。此外，比較高解析電子顯微鏡影像與原子級電子顯微鏡影像對於多型態 η 析出物之顯微結構與其演化機制的釐清。

二、實驗方法

1. 材料與熱處理

本研究之材料為：AA7050(Al-Zn-Mg-Cu) 鋁合金，其成份由 Al-6.25Zn-2.14Mg-2.23Cu-0.05Fe-0.03Si (wt.%) 所組成。其對應析出時效熱處理為：試樣於 475 °C 約 1 小時持溫，經過飽和固溶狀態熱處理後，水淬降溫到室溫。再以兩階段不同溫度時效熱處理 (two-step ageing treatment) 分別於 120 °C 和 165 °C 持溫約 8 小時。兩不同階段之間，以水淬法，將試樣降溫到室溫使得鋁合金基地中缺陷密度增加與溶質原子過飽和度再度提高，於隨後的高溫時效熱處理 (8 h@165 °C) 團聚而析出成為析出物。

2. 高解析／原子級電子顯微鏡試片製備

將試樣分別以電解拋光機 (Twin-jet polishing, E.A. Fischione Instrument) 製備。電解拋光過程為利用特殊的電解液 (體積比為 33% 濃硝酸與 67% 甲醇混合液)，於零下 25 °C 低溫環境下，利用電化學陽極離子溶出原理，達到樣品厚度減薄的效果。一般利用電解拋光的製備方法，得到的樣品厚度約為 200–150 奈米，為將樣品厚度繼續薄化到 80–50 奈米以下，必需使用聚焦氬離子束持續減薄樣品 (M1040 NanoMill, E.A. Fischione Instrument)，如圖 1 所示。圖 1(a) 至圖 1(c) 為聚焦氬離子束儀器主要外觀、構建與操作介面。圖 1(d) 和圖 1(e) 為樣品於聚焦氬離子束儀器中，厚度減薄示意圖。以正負特定角度，將試樣以聚焦氬離子束轟擊而減薄。以高解析／原子級電子顯微鏡觀察試樣前，再以電漿清洗機 (M1070 Nanoclean, E.A. Fischione Instrument)，如圖 2 所示，進行清潔試片表面殘留積碳層，透過上述方法方能得到符合高解析穿透式電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像 (Cs-corrected HAADF STEM) 觀察樣品之要求。詳細試片減薄步驟請參考 E.A. Fischione Application notes 之 The role of TEM specimen preparation in understanding aluminum alloy precipitation hardening mechanism 公開文獻說明 (<https://www.fischione.com/support/applications-notes>)。

3. 高解析／原子級電子顯微鏡

以高解析/原子級電子顯微鏡機台，FEI Titan Chemi-STEM (國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心，以下簡稱儀科中心) 為本研究之核心機台，如圖 3(a) 所示。以 200 keV 電子加速電壓搭配球面像差校正器，於 135 mm camera length 且其收集角範圍為 ~35.9 (內角) 至 ~143.6 mrad (外角)，收集原子序對比影像⁽³⁷⁾。圖 3(b) 指出，以 DCOR 像差修正器之軟體，搭配 AuPd 標準校正片進行 electron probe 的二與三階像差修正⁽³⁷⁾。圖 3(c) 指出，以 AuPd 標準校正片所取得 exact zone 下的原子影像，以快速傅立葉轉換法，量測其倒空間間距為 11.25 (1/nm)，並回推此校正條件下的解析度約為 ~88 pm。

4. 同步輻射 X-ray 小角度散射分析

以同步輻射中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC, Taiwan) 的 BL23A beamline 之 X-ray 小角度散射儀。於 X-ray 能量強度為 10 keV；X-ray 其光束直徑約為 ~500 μm。配合古典理論和分析模擬軟體 Igor-Pro software (Wavemetrics, Lake Oswego, OR, USA)⁽³⁸⁾，解析二維散射圖形 (2D pattern) 與一維強度—散射向量 ($Q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ ， θ 為散射角而 λ 為 X-ray 波長) 曲線圖，可解析時效熱處理階段之析出物大小尺寸、形貌與體積百分率，如圖 4 所示。

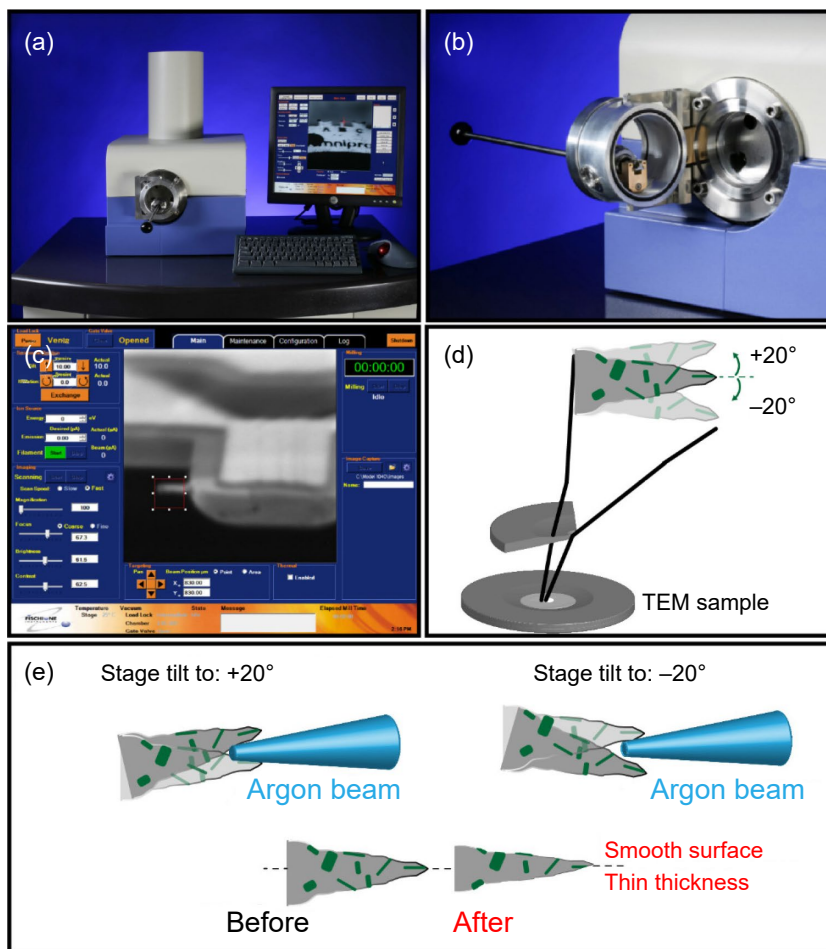


圖 1. (a-c) 聚焦氬離子束儀器 (M1040 NanoMill, E.A. Fischione Instrument)。 (d) 和 (e) 以聚焦氬離子束轟擊，圓片狀電解拋光鋁合金 TEM 試樣之示意圖。此聚焦氬離子束減薄試樣之實驗，由閔康科技 (Materials Analysis Technology Inc.) 提供技術支援。此圖源自於：鍾采甫博士—博士論文 (標題：AA7050 (Al-Zn-Mg) 和 AA2050 (Al-Cu-Li) 鋁合金原子級析出物之演化，<https://hdl.handle.net/11296/79q76h>)

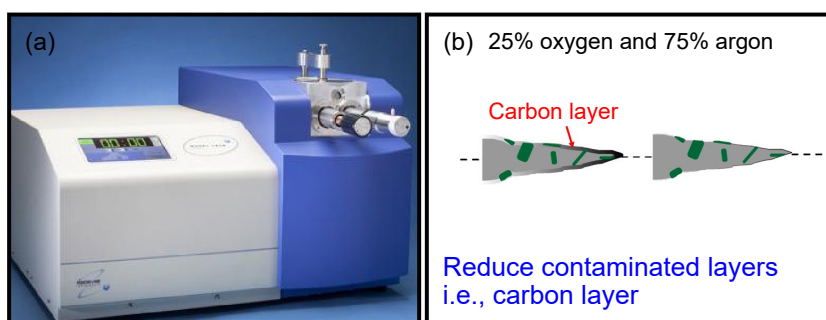


圖 2. 電漿清潔機 (M1070 Nanoclean, E.A. Fischione Instrument) 以特殊氣體混合比例 (25% 氧氣與 75% 氬氣混合) 並控制其流量、清潔時間等關鍵因素，清潔試片表面殘留積碳層，已確保排除觀察顯微結構時影像之干擾。此電漿清潔機實驗，由儀科中心提供技術支援。此圖源自於：鍾采甫博士—博士論文 (標題：AA7050 (Al-Zn-Mg) 和 AA2050 (Al-Cu-Li) 鋁合金原子級析出物之演化，<https://hdl.handle.net/11296/79q76h>)

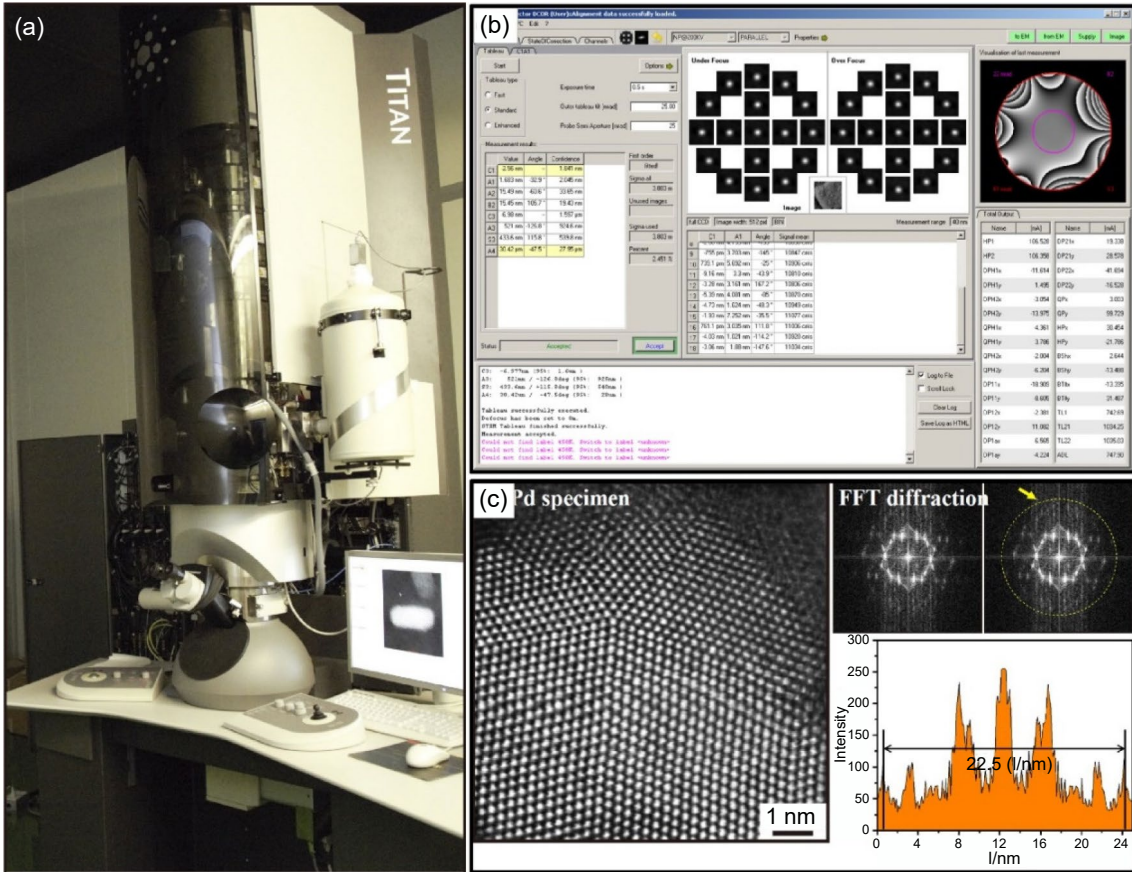


圖 3. (a) 高解析／原子級電子顯微鏡 FEI Titan Chemi-STEM。(b) DCOR 像差修正器軟體之介面。(c) AuPd 標準校正原子影像，搭配快速傅立葉變換法回推當下機台之解析能力。此電子顯微鏡之實驗，由儀科中心提供技術支援。此圖源自於：鍾采甫博士－博士論文(標題：AA7050 (Al-Zn-Mg) 和 AA2050 (Al-Cu-Li) 鋁合金原子級析出物之演化，<https://hdl.handle.net/11296/79q76h>)

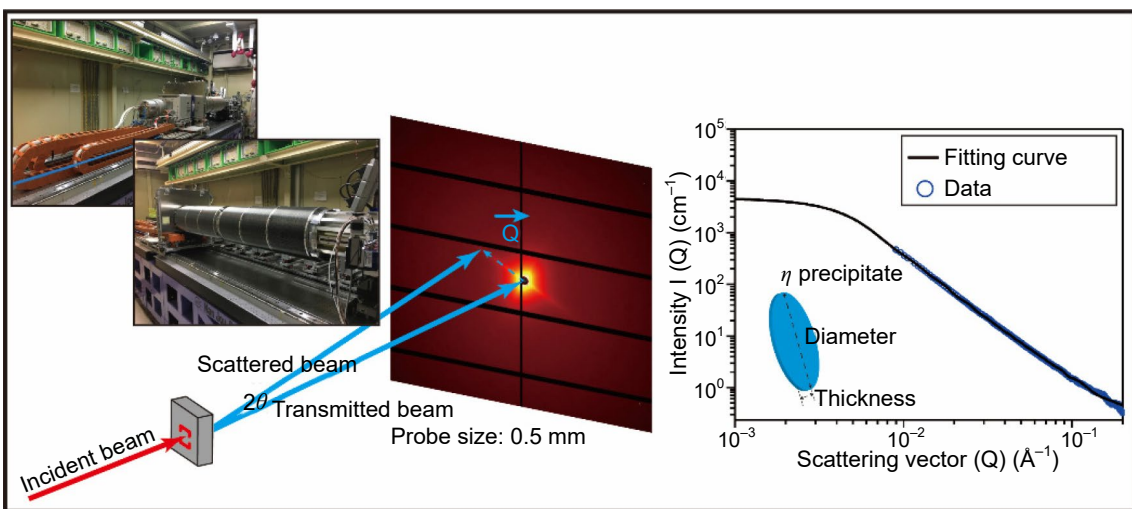


圖 4. (a) 以同步輻射中心 BL23A beamline 之 X-ray 小角度散射儀搭配二維散射圖形 (2D pattern) 與一維強度－散射向量曲線圖，可解析奈米析出物形貌與定量參數。

三、高強度七系列鋁合金奈米析出物結構

順沿著鋁合金基地 $[110]_{Al}$ 晶軸下，可觀察到圓形薄片狀 η_2 析出物 (disk-like morphology)，豎立於鋁合金基地 $(1\bar{1}1)_{Al}$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})_{Al}$ 平面，如圖 5(a)，紅色與橘色箭頭所示。而 η_2 析出物與鋁合金基地方位關係則呈現： $(0001) \eta_2 // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]\eta_2 // [110]_{Al}$ ，如表 1。於三維空間分布下， η_2 析出物可生長在鋁合金基地四個 $\{111\}_{Al}$ 平面上 (即 4 個 η_2 析出物變體 (variants)，而變體相互之間擁有對稱且等效之方位關係)。然而，電子顯微鏡影像，於鋁合金基地 $[110]_{Al}$ 晶軸，僅能觀察到 2 個 η_2 析出物變體存在 (生長於 $(1\bar{1}1)_{Al}$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})_{Al}$ 平面上的 η_2 析出物變體)，此情況亦可依循晶軸關係方程式 (zone equation)⁽¹²⁾ 來加以驗證。再者，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之 2 個圓形薄片狀 η_2 析出物變體，其樣貌由於三維影像投影至二維平面結果，則呈現圓短橢球狀。此條件下，利於量測 η_2 析出物或者成長平面 (habit plane) 與鋁合金基地 $[110]_{Al}$ 晶軸正交其他仍為圓形薄片狀析出物，如：GP II zones 和 η' 析出物⁽²⁾。然而，藉由穿透式電子顯微鏡影像，量測圓形薄片狀析出物，其直徑尺寸大小而鑑定不同種類。以七系列鋁合金為例，直徑大小約微 5 nm 圓形薄片狀析出物，可視為 GPII zones；直徑大小約 15–20 nm 圓形薄片狀析出物，可視為 η' 析出物。直徑大小大於 20 nm 圓形薄片狀析出物，可視為 η 析出物。但此方法，往往會受限於試樣準備時橫截面 (cross section) 位置不同，析出物被截取出投影影像大小有所不同，而產生誤差。此外，藉由電子顯微鏡影像觀察鋁合金析出物，其對比影像，若有呈現白色對比，如圖 5(a)，黑色圓框所示，可視為電解拋光樣品準備過程時，部分析出物被溶解，於穿透式電子顯微鏡試樣上所殘留的孔洞。另一方面，圖 5(b)，於高倍率下，可觀察到多型態析出物散布於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面。除了既有圓短橢球狀形貌之析出物，其大小約於 20 奈米，如圖 5(b) 紅色箭頭所示。仍可觀察圓型析出物，如圖 5(b) 藍色箭頭所示，甚至尺寸小於 10 奈米的析出物，如圖 5(b) 黃色箭頭所示，分別存在於鋁合金基地。如何判斷這些析出物是否為 GPI/II zones、 η' 和 η 析出物，而延伸至其相互之間的成核成長機制，進而影響高強度七系列鋁合金其機械性能之表現，更是值得關注的課題。

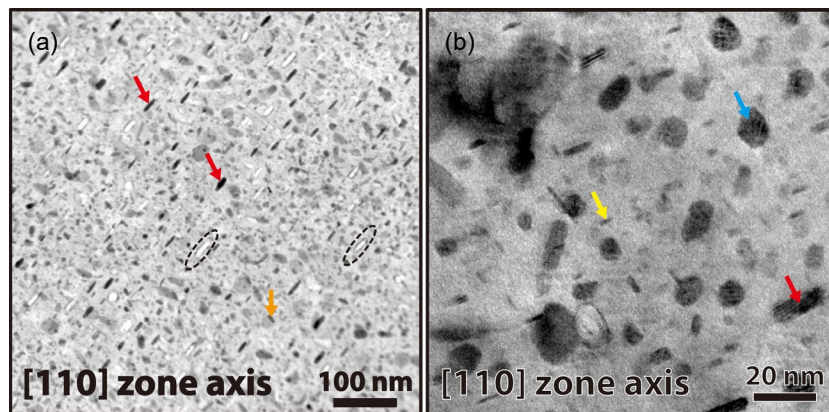


圖 5. 傳統穿透式電子顯微鏡影像 (TEM micrograph)，解析高強度七系列鋁合金基地內之奈米析出物之結構。(a) 低倍率下，順沿 Two-step (7050) 試樣之鋁合金基地 $[110]_{Al}$ 晶軸，可觀察到奈米尺度且豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之析出物，其呈現黑色影像對比，如紅色和橘色箭頭所示；而相似形貌但為白色影像對比，如黑色虛線圓框所示，則為電解拋光過程，被溶解的析出物，所殘留於試樣的孔洞。(b) 高倍率下，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al}$ 晶軸，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之多型態奈米析出物 (此圖 4(b)，修訂於文獻⁽²⁾之圖片)。

圖 6(a) 和圖 6(b)，分別以高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像 (Cs-corrected HAADF STEM)⁽¹⁹⁾，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta_1}$ 晶軸下，觀察 η_1 析出物之顯微結構。圖 6(c) 和圖 6(d)，以快速傅立葉轉換法 (fast Fourier transform, FFT) 搭配商業化 CaRIne 繞射圖譜軟體，鑑定 η_1 析出物與鋁合金基地之晶體方位關係， $(10\bar{1}0)_{\eta_1} // (001)_{Al}$ and $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta_1} // [110]_{Al}$ ，如表 1 所示。以高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像皆可以快速傅立葉轉換法，轉換出相同的 η_1 析出物繞射圖譜，如圖 6(c)。然而，圖 6(a)，高解析穿透式電子顯微鏡影像卻無法清楚解析 η_1 析出物內部原子布局。相較於圖 6(b)，高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，可提供更細緻的原子排列布局。圖 6(b)，黃色箭頭所示，可視為 η_1 析出物內部的疊差結構 (stacking fault structure)，由狹長的六邊形排列結構與如同三方晶胞 (rhombohedral unit cell) 排列結構所組成。此現象，如同先前文獻所指，為 η_1 析出物內在晶界 (internal boundary) 的生成⁽¹⁾。而此疊差結構的兩旁，可視為規律三方晶胞結構 (rhombohedral unit cell) 與相反 180° 的三方晶胞結構 (inverse rhombohedral unit cell) 所組成，即 zig-zag 結構，常以 R/R-1 簡寫表示。另一方面，如圖 6(b)，橘色圓形虛框所示，不規則形狀的狹長形六邊形與 R/R-1 結構參差排列所形成的缺陷結構，可推測為 η_1 析出物於成核成長階段，調適本身內部與鋁合金基地界面之晶格應變 (lattice strain) 所導致，此不規律的原子缺陷結構 (atomic defect structure)，更是無法由傳統高解析穿透式電子顯微鏡影像釐清。圖 6(c) 和圖 6(d)，晶體方位關係的鑑定， $(10\bar{1}0)_{\eta_1} // (001)_{Al}$ 和 $[11\bar{2}0]_{\eta_1} // [110]_{Al}$ ，如表格 1 所示，亦成為提供 η_1 析出物其形貌發展可能的基礎⁽³⁹⁾。藉由析出物與鋁合金基地之晶格匹配 (lattice mismatch) 計算^(2, 22)，探討一個垂直於 η_1 析出物的 (0001) basal plane 方向，即， $[0001]_{\eta_1} // [1\bar{1}0]_{Al}$ 與在 η_1 析出物的 (0001) basal plane 上，最有可能的成長方向，即， $[10\bar{1}0]_{\eta_1} // [001]_{Al}$ 和 $[11\bar{2}0]_{\eta_1} // [110]_{Al}$ ，而此三方向的 lattice mismatch 計算⁽³⁹⁾，如下所述：

$$\begin{aligned}\delta[0001] &= |d(0001)_{\eta_1} - 3 d(1\bar{1}0)_{Al}| / 3 d(1\bar{1}0)_{Al} \approx 3.4\% ; \\ \delta(p)[11\bar{2}0] &= |d(11\bar{2}0)_{\eta_1} - d(110)_{Al}| / d(110)_{Al} \approx 12\% \text{ 和} \\ \delta(p)[10\bar{1}0] &= |d(10\bar{1}0)_{\eta_1} - d(001)_{Al}| / d(001)_{Al} \approx 7.7\% .\end{aligned}$$

則，沿 η_1 析出物的 basal plane 方向有最小的 lattice mismatch 數值，而 η_1 析出物的 basal plane 上， $[10\bar{1}0]_{\eta_1}$ 和 $[11\bar{2}0]_{\eta_1}$ 方向，其 lattice mismatch 數值可視為差異甚小。則 η_1 析出物沿 $[0001]_{\eta_1}$ 方向成長速度較快，整體利於 η_1 析出物形貌趨近於長軸較長的六立方柱 (hexagonal rod-like)。

圖 7(a) 和圖 7(b)，分別為高解析穿透式電子顯微鏡影像 (high-resolution TEM micrograph) 與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像⁽¹⁹⁾，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al} // [10\bar{1}0]_{\eta_2}$ 晶軸下觀察 η_2 析出物之顯微結構。圖 7(c) 和圖 7(d)，以快速傅立葉轉換法搭配商業化 CaRIne 繞射圖譜軟體，鑑定 η_2 析出物與鋁合金基地之晶體方位關係， $(0001)_{\eta_2} // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]_{\eta_2} // [110]_{Al}$ ，如表 1 所示。根據文獻指出^(2, 19)，而 η_2 析出物與 η' 析出物，兩者與鋁合金基地方位關係相同，即， $(0001)_{\eta'} // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]_{\eta'} // [110]_{Al}$ 和 $(0001)_{\eta_2} // (1\bar{1}1)_{Al}$ and $[10\bar{1}0]_{\eta_2} // [110]_{Al}$ ，如表格 1 所示。由一般低倍率穿透式電子顯微鏡影像，藉由析出物與鋁合金基地生長面，即， $(1\bar{1}1)_{Al}$ 平面，再加上 η_2 析出物為時效熱處理末期的產物，相對於初期 η' 析出物， η_2 析出物尺寸較大。根據上述兩點，來簡易區別 η_2 析出物與 η' 析出物的不同；然而此方法往往會因為穿透式電子顯微鏡影像為二維空間投影影像上而判斷錯

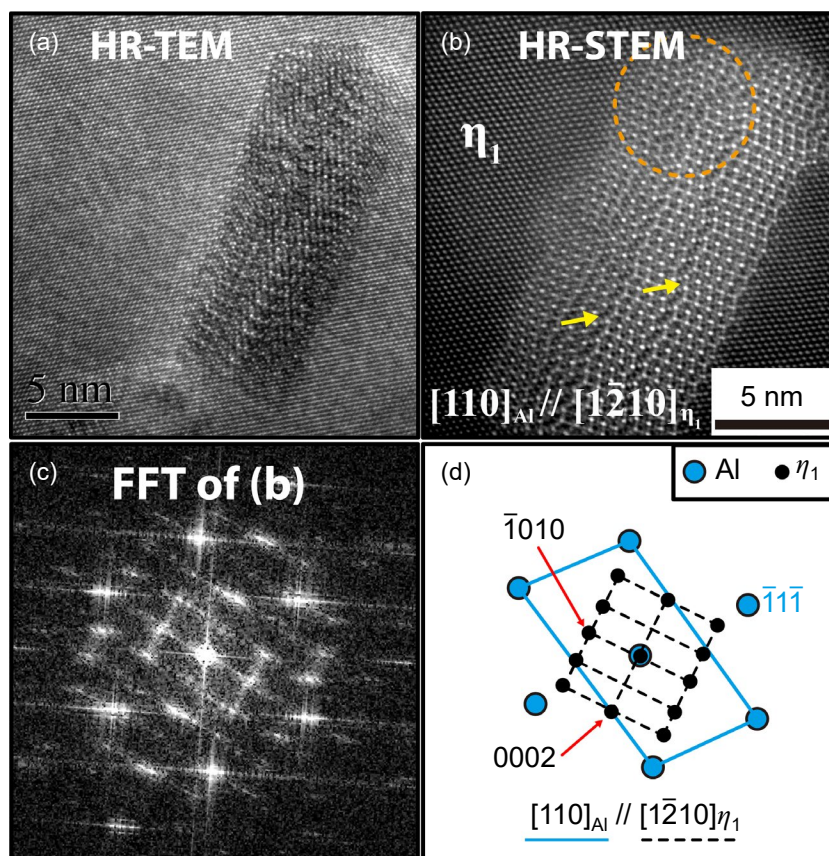


圖 6. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{Al} // [1\bar{2}10]_{\eta_1}$ 晶軸下，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之 η_1 析出物。(a) η_1 析出物之高解析穿透式電子顯微鏡影像。(b) η_1 析出物之高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，黃色箭頭所示，可視為 η_1 析出物內部的 stacking fault 結構，而其結構兩旁，可視為規律 zig-zag 結構排列。橘色圓形虛框，則為不規律之狹長六邊形與三方晶胞 (rhombohedral) 排列結構所組成。(c, d) η_1 析出物之快速傅立葉變換法 (FFT) 與 CaRIne 軟體模擬之繞射圖譜，鑑定 η_1 析出物與鋁合金基地的晶體方位關係： $(10\bar{1}0)_{\eta_1} // (001)_{Al}$ 和 $[1\bar{2}10]_{\eta_1} // [110]_{Al}$ 。

誤。因此，藉由兩者快速傅立葉轉換法繞射圖譜，由於 η_2 析出物與 η' 析出物，兩者之間擁有不同 c 軸之晶格常數 (c lattice constant)，即， 8.28 \AA for η_2 析出物和 13.03 \AA for η' 析出物，則可得兩者的 FFT 繞射圖譜沿鋁合金基地 $[1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$ 方向上，其繞射點間距有所不同，即， η_2 析出物有較長的倒置晶格間距；而 η' 析出物其倒置晶格間距較短，即， $|\bar{g}_{(0004)\eta_2}| \cong |\bar{g}_{(111)_{Al}}|$ 和 $|\bar{g}_{(0006)\eta'}| \cong |\bar{g}_{(111)_{Al}}|$ 。故，可藉此鑑定 η' 和 η_2 析出物兩種結構之差異。

藉由高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，除了可觀察到時效熱處理後， η_2 析出物結構形成 sandwiched 原子排列，如圖 7(b) 所示。而高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，擁有較亮對比程度區域，表示為原子序較重的元素，於七系列鋁合金中，可能為銅 (Cu^{29}) 或鋅 (Zn^{30}) 元素所組成；而影像對比較為偏暗區域，則為原子序較低的鎂 (Mg^{12}) 和鋁 (Al^{13}) 元素所組成。而 η_2 析出物與鋁合金基地其轉換界面 (transformation fronts)，易有原子序對比影像較亮區域被觀察到，此區域可視為有部分銅 (Cu^{29}) 或鋅 (Zn^{30})

原子團聚現象產生。先前文獻指出⁽¹⁹⁾，以第一原理計算軟體，模擬 η_2 析出物其 sandwiched 原子排列結構，較亮的原子柱 (atomic column) 為鋅 (Zn) 元素所貢獻；較暗的原子柱則為鎂 (Mg) / 鋅 (Zn) / 鎂 (Mg) 所貢獻。是否在時效熱處理成長過程中，除了 η' 析出物 \rightarrow η_2 析出物的 *in-situ* transformation 成核成長機制⁽²⁾ 以外， η_2 析出物與鋁合金基地的轉換界面 (transformation fronts)，可成為另一種析出物的成核點，而進行如同雙相不銹鋼中的 sympathetic 成核成長機制，而孕育出多型態 η 析出物的可能，是更值得深入研究的。

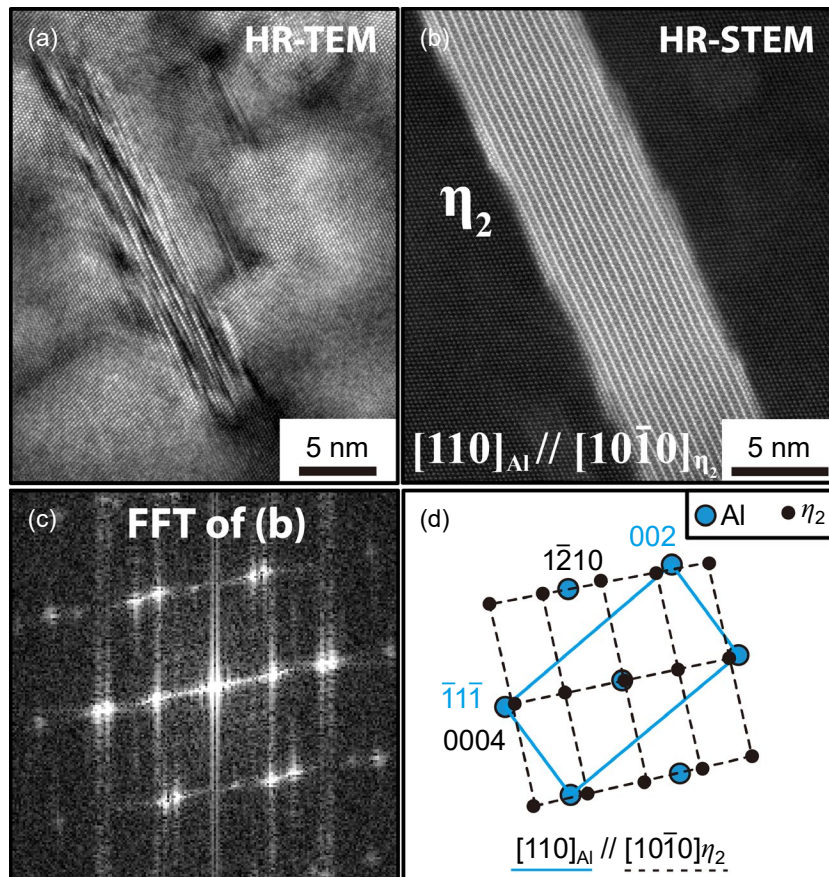


圖 7. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{Al} // [10\bar{1}0]_{\eta_2}$ 晶軸下，觀察豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之 η_2 析出物。(a) η_2 析出物之高解析穿透式電子顯微鏡影像。(b) η_2 析出物之高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像。(c, d) η_2 析出物之快速傅立葉變換法與 CaRIne 軟體模擬之繞射圖譜，鑑定 η_2 析出物與鋁合金基地的晶體方位關係： $(0001)_{\eta_2} // (1\bar{1}\bar{1})_{Al}$ 和 $[10\bar{1}0]_{\eta_2} // [110]_{Al}$ 。

圖 8(a) 和圖 8(b)，分別以高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，順沿鋁合金基地 $[110]_{Al} // [0001]_{\eta_4}$ 晶軸下，觀察同一位置同一顆 η_4 析出物之顯微結構。先前文獻指出⁽¹⁹⁾， η_4 析出物擁有 six-fold 原子排列結構，其與鋁合金基地的方位關係如： $(0001)_{\eta_4} // (110)_{Al}$ 和 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta_4} // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}$ ，如表格 1 所示。 η_4 析出物方位關係的鑑定，依然可藉由高解析穿透式電子顯微鏡影，搭配快速傅立葉轉換法與相對應模擬繞射圖譜加以辨別。然而，其內部原子結構排列，如圖 8(c)，高解析穿透式電子顯微鏡影像無法清

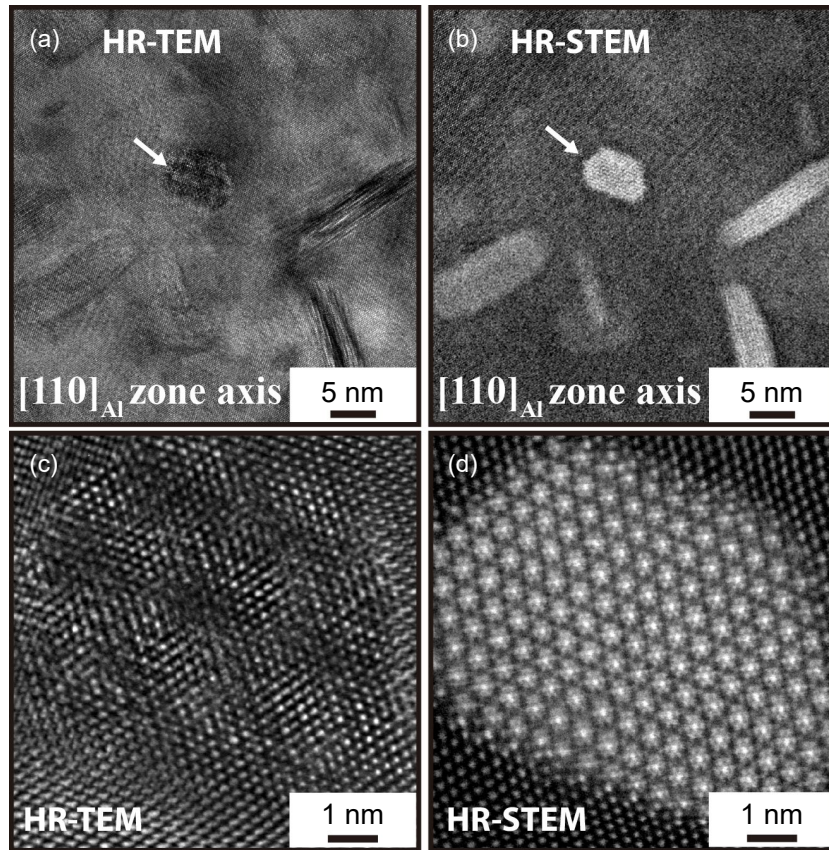


圖 8. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{Al} // [0001]_{\eta_4}$ 晶軸下，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 平面之同一顆 η_4 析出物。(a, c) η_4 析出物之高解析穿透式電子顯微鏡影像。(b, d) η_4 析出物之高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像。

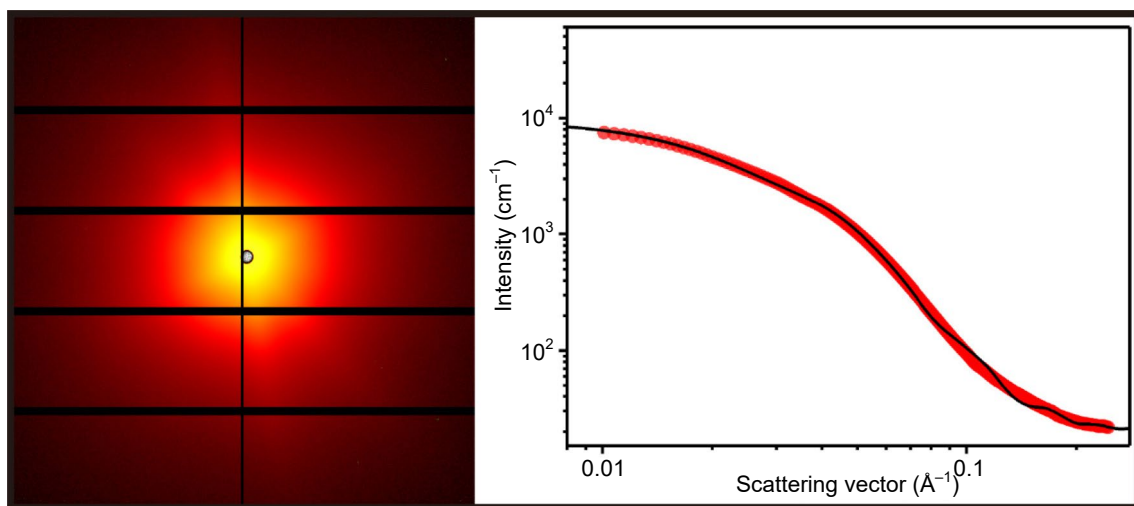


圖 9. X-ray 小角度散射儀搭配二維散射圖形 (2D pattern)，由基地內 η' 析出物和 η 析出物所貢獻。一維強度－散射向量曲線圖，可解析奈米析出物形貌與定量參數⁽¹⁸⁾。

楚獲得原子之間的相對位置，甚至能否藉由內部原子缺陷的存在，來加以判斷 η_4 析出物於成核成長過程當中，是否牽涉內部晶格應變的調適。相對而言，圖 8(d)，藉由高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像觀察，與圖 8(c) 為同一顆 η_4 析出物，卻可清楚鑑定其 six-fold 原子排列結構。進一步來分析，雖然 η_4 析出物其 six-fold 結構，中心點位置相對於周圍六個原子柱位置，中心點擁有較亮影像對比。以第一原理計算軟體模擬推演其結構⁽¹⁹⁾，可發現中心點位置的原子柱，在單位晶胞 (unit cell) 下，是由兩顆鋅 (Zn) 原子所貢獻；另一方面，其周圍擁有較暗對比的原子柱，則為單顆鋅 (Zn) 原子所貢獻。更值得一提，其周圍六個較暗對比的原子柱，沿 c 軸方向的高低卻有所不同，即以中心點位置為 63 旋轉軸。然而，在析出時时效熱處理過程中，是否會有溶質原子元素，如：銅 (Cu) 元素等等，擴散進入 η_4 析出物，進而改變其原子排列與結構，最終影響其機械性能的不同，是值得深入研究的議題。

析出物定量方面，以穿透式電子顯微鏡觀察並搭配同步輻射 X-ray 小角度散射，可完整鑑定微觀析出物之顯微結構與定量巨觀下析出物的數量、形貌和尺寸大小。圖 9，由 X-ray 小角度散射儀搭配二維散射圖形 (2D pattern)，其趨近等軸的光譜圖案，是由基地內部 η' 析出物和 η 析出物所貢獻。可就由二維散射圖形的全積分轉換為一維強度—散射向量曲線圖，並搭配相對應兩個圓片狀公式 (分別代表 η' 析出物和 η 析出物) 進行模擬：

$$I(Q)_{disk} = \frac{f_v}{\pi r^2 L} \int_0^{\pi/2} \left[2\Delta\rho(\pi r^2 L) j_0\left(\frac{Q L}{2} \cos\theta\right) \frac{j_1(Qr \sin\theta)}{Qr \sin\theta} \right]^2 \sin\theta d\theta$$

其中 $\Delta\rho$ (scattering-length-density, SLD) 為鋁合金基地和析出物散射密度差值。 $(\eta'$ 析出物的 SLD 為 $1.52 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ ； η 析出物的 SLD 為 $1.95 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$)⁽¹⁸⁾、 f_v 為奈米顆粒之體積百分率、 r 和 L 分別為圓片狀奈米顆粒之半徑與厚度大小、 j_0 和 j_1 為 Bessel function 與 θ 為相對於 Q ，所有於空間分布角度之圓片狀奈米顆粒。其結果如表 2。

表 2. 由一維強度—散射向量曲線圖分析之 η' 析出物和 η 析出物尺寸大小與體積百分率。

Ageing time	phase	Pure ageing treatment		
		Relative Vol fraction	diameter (nm)	thickness (nm)
8H	η'	0.38	11.2	3.7
	η	0.50	23.7	6.1

另一方面，七系列鋁合金基地中，常見的第二相 (second phase)，如： AlMn_6 ，往往涉及奈米析出物的成核成長機制。初期时效熱處理階段，第二相 AlMn_6 與鋁合金基地的界面，往往因為高溫固溶熱處理後，是否以水淬法快速降溫？實際上，其界面冷卻速度往往相對於鋁合金基地而言來的慢，導致第二相 AlMn_6 界面成易成為奈米析出物成核位置，圖 10(a) 所示，順沿鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，觀察到薄片狀 GPII zones 生成於第二相 AlMn_6 界面，且 GPII zones 成長於鋁合金 $\{111\}_{\text{Al}}$ 平面 (黃色箭頭所示)。此成核成長機制近似於 sympathetic 成核成長機制。故此現象，往往造成過多的溶質原子消耗於时效熱處理初期，而使後續时效熱處理無法達機械性能最佳化。是否能藉由添加不同種合金元素，如：銀 (Ag)、鈷 (Co) 或鉭 (Ta) 元素，來改變第二相 AlMn_6 其界面晶格應變程度，更是值得探討的課題。

除此之外，第二相 AlMn_6 其界面由 *sympathetic* 成核成長機制，生成新的奈米析出物。亦可於時效熱處理階段後期被觀察到。圖 10(b) 所示，順沿鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，觀察到多型態 η 析出物成核成長於第二相 AlMn_6 界面。更值得一提，此多型態 η 析出物有明顯兩種原子布局於內部，*six-fold* 原子排列 (黃色箭頭所示) 與 *sandwiched* 原子排列 (綠色箭頭所示)。此情況，可假定為第二相 AlMn_6 界面成核成長出近似擁有 *six-fold* 原子排列的 η_4 析出物，而伴隨著時效熱處理過程，溶質原子，如：銅 (Cu)，由擴散方式靠近此析出物，而如同 *in-situ transformation* 機制一樣，逐步轉換為 *sandwiched* 原子排列的析出物。然而，是否為銅 (Cu) 溶質原子團聚而誘發相轉換，更需再藉由原子級元素成份分析技術來分析。除此之外，是否為銅 (Cu) 溶質原子團聚而誘發新的 η 析出物成核與成長，而非相轉換，亦是值得探討的議題。

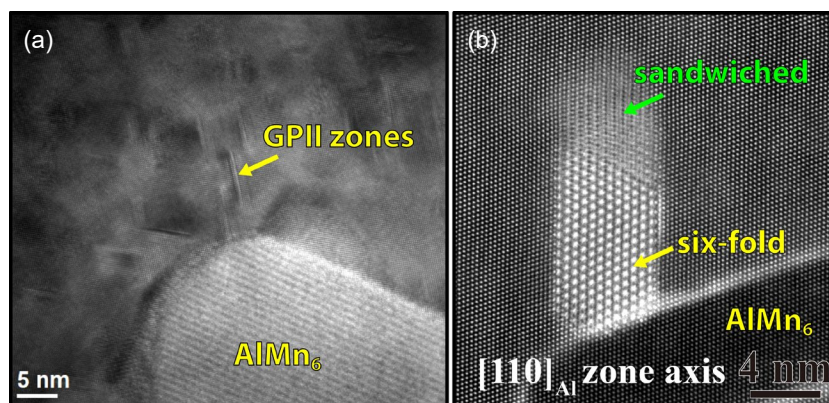


圖 10. 順沿高強度七系列鋁合金基地 $[110]_{\text{Al}}$ 晶軸下，觀察成核成長於第二相 AlMn_6 界面之奈米析出物。(a) 時效熱處理初期階段，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面，GPII zones 核成長於 AlMn_6 第二相界面。(b) 時效熱處理後期階段，豎立於鋁合金基地 $(110)_{\text{Al}}$ 平面，同時擁有 *sandwiched* 和 *six-fold* 原子排列之奈米 η 析出物核成長於第二相 AlMn_6 界面。

然而，透過高解析穿透式電子顯微鏡影像搭配高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，順沿特定鋁合金晶軸方向觀察二維顯微結構影像，往往會因為析出物之間的相對位置，而造成析出物成核與成長判斷出現問題。例如，互相連結的兩個析出物，是由其中一個析出物界面成長出來另一個析出物？或是兩個析出物，在三維空間下，兩個析出物是互相重疊？或者是相互平行只是影像投影所造成重疊，此類問題，往往於二維顯微結構影像成為極高的挑戰。近年來，三維原子影像拍攝技術搭配影像演算重構⁽⁴⁰⁾，逐步建立起另一個維度觀察金屬合金奈米析出物的契機。藉由聚焦離子束顯微鏡 (*focus ion beam microscopy, FIB*) 至備金屬 3D 針尖試片，易造成 TEM 金屬試片表面無可避免損傷。本研究由儀科中心與國立清華大學陳健群教授實驗室，提供儀器設計與技術支援協助下，改良原有雙噴頭電解拋光系統，如圖 11(a) 至 11(c) 所示。而初步金屬 3D 針尖試樣成果，如圖 11(d) 和 11(e) 所示，此尖端可達 150 nm 以下之條件。未來進一步應用此方法，搭配適當影像演算重構法，可進一步彌補金屬合金內，由二維穿透式電子顯微鏡影像解析奈米析出物相互之間影響的不足。

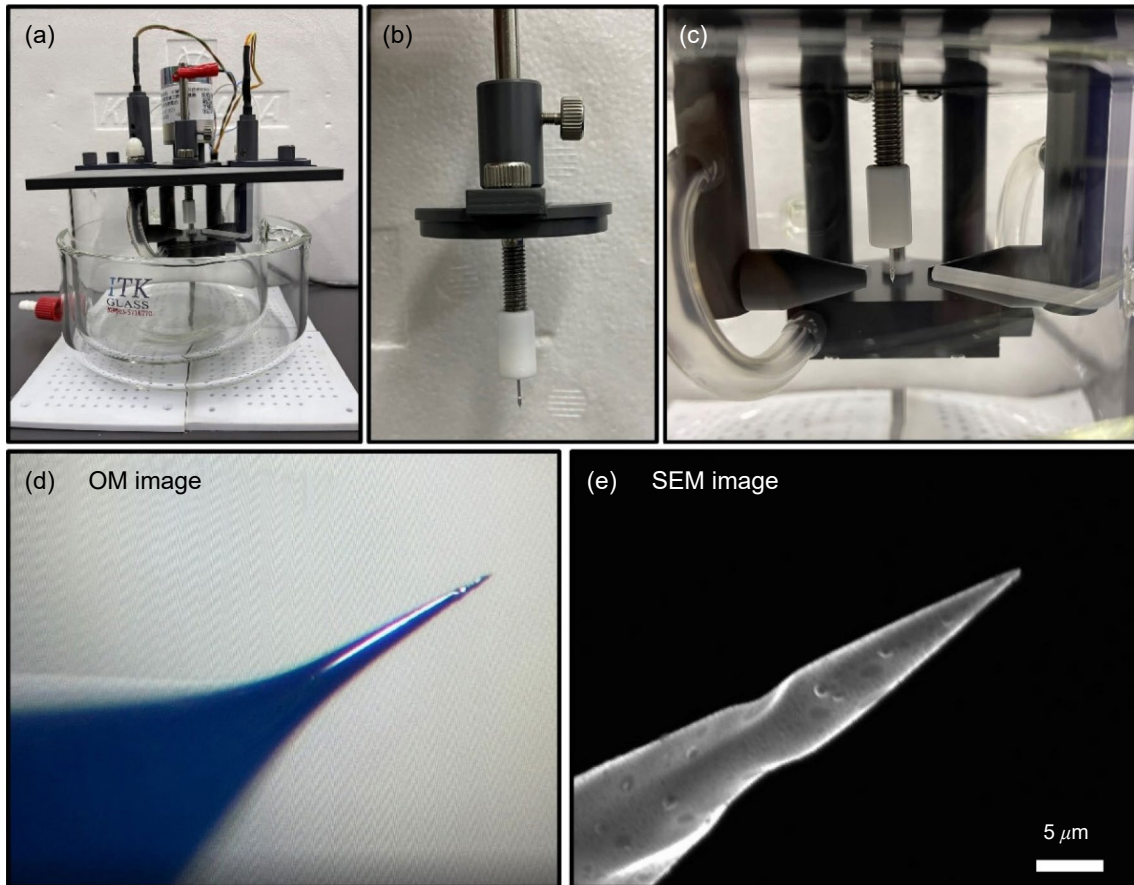


圖 11. (a-c) 改良版 3D 針尖雙噴頭電解拋光系統。(d) 以光學顯微鏡 (optical microscopy, OM) 拍攝由改良版 3D 針尖雙噴頭電解拋光系統製備之 3D 針尖試樣前端。(e) 以掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 拍攝由改良版 3D 針尖雙噴頭電解拋光系統製備之 3D 針尖試樣前端。此實驗，由儀科中心與國立清華大學陳健群教授實驗室，提供儀器設計與技術支援。

六、結論

透過高解析穿透式電子顯微鏡影像與高角度環形偵測器之掃描透射電子顯微鏡影像，進一步解析七系列鋁合金，常見的多型態奈米 η 析出物 (η_1 、 η_2 和 η_4) 之顯微結構。而搭配快速傅立葉轉換法與模擬相對應繞射圖譜，可鑑定 η_1 、 η_2 和 η_4 析出物與鋁合金基地的晶體方位關係。進一步，分別釐清相對應 $(11\bar{2}0)\eta_1$ 、 $(10\bar{1}0)\eta_2$ 和 $(0001)\eta_4$ 晶面，豎立於鋁合金基地 $(110)_{Al}$ 晶面，所呈現 zig-zag、sandwiched 和 six-fold 原子排列結構情況。此外，奈米析出物定量可用 X-ray 小角度散射加以分析，且奈米析出物之間的演化，如：GPII zones 或多型態奈米 η 析出物，亦可藉由 sympathetic 成核成長機制，發生於第二相 $AlMn_6$ 界面。另一方面，奈米析出物之間相對位置，更可於未來藉由 3D 針尖電子顯微鏡影像重構，進一步釐清奈米析出物之間的演化關係。

參考文獻

1. A. Bendo, K. Matsuda, S. Lee, K. Nishimura, N. Nunomura, H. Toda, M. Yamaguchi, T. Tsuru, K. Hirayama, K. Shimizu, H. Gao, K. Ebihara, M. Itakura, T. Yoshida, S. Murakami, *J. Mater. Sci.*, **53** 4598 (2018).
2. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, B.-M. Huang, Z. Shi, J. Lin, T. Ohmura, J.-R. Yang, *Acta Mater.*, **149**, 377 (2018).
3. G. Sha, A. Cerezo, *Acta Mater.*, **52**, 4503 (2004).
4. S. Ringer, K. Hono, *Mater. Charact.*, **44**, 101 (2000).
5. K. Matsuda, T. Yasumoto, A. Bendo, T. Tsuchiya, S. Lee, K. Nishimura, N. Nunomura, C.D. Marioara, *Materials Transactions*, 1688 (2019).
6. P. Ma, C. Liu, Q. Chen, Q. Wang, L. Zhan, J. Li, *Journal of Materials Science & Technology*, **46** 107 (2020).
7. H. Zhao, F. De Geuser, A. Kwiatkowski da Silva, A. Szczepaniak, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe, *Acta Mater.*, **156**, 318 (2018).
8. A. Lervik, E. Thronsen, J. Friis, C.D. Marioara, S. Wenner, A. Bendo, K. Matsuda, R. Holmestad, S.J. Andersen, *Acta Mater.*, **205**, 116574 (2021).
9. J. Yang, C. Huang, C. Yang, J. Horng, *Mater. Charact.*, **30**, 75 (1993).
10. H.K.D.H. Bhadeshia, R. Honeycombe, *Stainless steel, Steels: microstructure and properties*, Butterworth-Heinemann, Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 259-286 (2011).
11. W. Yang, S. Ji, M. Wang, Z. Li, *J. Alloys Compd.*, **610**, 623 (2014).
12. D. Mc Kie, C. Mc Kie, *Metall. Trans. A*, **11**, 739 (1980).
13. A. Inoue, T. Masumoto, *Metallurgical Transactions A*, **11**, 739 (1980).
14. H. Aaronson, C. Wells, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, **8**, 1216 (1956).
15. H.I. Aaronson, G. Spanos, R.A. Masamura, R.G. Vardiman, D.W. Moon, E.S.K. Menon, M.G. Hall, *Materials Science and Engineering: B*, **32**, 107(1995).
16. C.Y. Chen, H.W. Yen, J.R. Yang, *Scripta Mater.*, **56**, 673 (2007).
17. L. Zhan, J. Lin, T.A. Dean, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **51**,1 (2011).
18. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, C.-L. Tai, M. Shiojiri, C.-N. Hsiao, C.-S. Tsao, W.-C. Li, Z. Shi, J. Lin, H.-R. Chena, J.-R. Yang, *Mater. Sci. Eng. A*, **815**, 141213 (2021).
19. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, M. Shiojiri, C.-N. Hsiao, W.-C. Li, C.-S. Tsao, Z. Shi, J. Lin, J.-R. Yang, *Acta Mater.*, **174**, 351 (2019).
20. C.C. Software, CaRIne Crystallography Software, please refer to the website: <http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr/>.
21. A. Bendo, K. Matsuda, A. Lervik, T. Tsuru, K. Nishimura, N. Nunomura, R. Holmestad, C.D. Marioara, K. Shimizu, H. Toda, *Mater. Charact.*, 109958 (2019).
22. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, C.-N. Hsiao, W.-C. Li, B.-M. Huang, C.-S. Tsao, Z. Shi, J. Lin, P.E. Fischione, T. Ohmura, J.-R. Yang, *Int. J. Lightweight Mater. and Manuf.*, **1**, 142 (2018).
23. J. Gjønnes, C.J. Simensen, *Acta Metall.*, **18**, 881 (1970).
24. H. Degischer, W. Lacom, A. Zahra, C. Zahra, *Zeitschrift für Metallkunde*, **71**, 231 (1980).
25. P. Auger, J. Raynal, M. Bernole, R. Graf, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **71**, 557 (1974).
26. C.D. Marioara, W. Lefebvre, S.J. Andersen, J. Friis, *J. Mater. Sci.*, **48**, 3638 (2013).
27. G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon, *Acta Mater.*, **57**, 3123 (2009).
28. P.A. Thackeray, *J. Inst. Met.*, **96** (1860), 228 (1968).
29. H. Löffler, I. Kovacs, J. Lendvai, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2215 (1983).
30. D. Godard, P. Archambault, E. Aeby-Gautier, G. Lapasset, *Acta Mater.*, **50**, 2319 (2002).
31. X.Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes, L.R. Wallenberg, *Acta Mater.*, **47**, 2651 (1999).
32. A. Lervik, C.D. Marioara, M. Kadanik, J.C. Walmsley, B. Milkereit, R. Holmestad, *Mater. Des.*, **186**, 108204 (2020).
33. H. Schmalzried, V. Gerold, **49**, 291 (1958).
34. M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, *Acta Mater.*, **53**, 2881 (2005).
35. J.C. Werenskiold, A. Deschamps, Y. Bréchet, *Mater. Sci. Eng. A*, **293**, 267 (2000).
36. J.D. Embury, R.B. Nicholson, *Acta Metall.*, **13**, 403 (1965).
37. 蕭健男, 科儀新知, **206**, 36 (2014).

38. S.R. Kline, *Journal of applied crystallography*, **39**, 895 (2006).
39. T.-F. Chung, Y.-L. Yang, C.-N. Hsiao, W.-C. Li, T. Ohmura, M. Shiojiri, J.-R. Yang, 時效熱處理對 AA7050 鋁合金其 η_1 -MgZn₂ 析出物之顯微結構影響, 台灣金屬熱處理學會論文, (2018).
40. C.-C. Chen, C. Zhu, E.R. White, C.-Y. Chiu, M.C. Scott, B.C. Regan, L.D. Marks, Y. Huang, J. Miao, *Nature*, **496**, 74 (2013).

作者簡介

鍾采甫先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現為國立陽明交通大學材料科學與工程學系所助理教授。

Tsai-Fu Chung received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He is currently an Associate Professor in the Department Of Materials Science and Engineering at National Yang Ming Chiao Tung University.

楊侑倫先生為英國帝國理工學院博士，現為國立臺北科技大學機械工程系助理教授。

Yo-Lun Yang received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Cheng Kung University, UK. He is currently an Associate Professor in the Department of Mechanical Engineering at National Chiao Tung University.

蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現為國研院台灣儀器科技研究中心真空鍍膜與光學元件研究員兼組長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He is currently a Division Director and Researcher Fellow in Vacuum & Optical Components Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

曹正熙先生為國立清華大學工程與系統科學系所博士，現為國立台灣大學材料系副教授與行政院原子能委會核能研究所研究員。

Cheng-Si Tsao received his Ph.D. in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University. He is currently an Associate Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University and a Researcher in Institute of Nuclear Energy Research, Taoyuan, Taiwan.

李威志先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士，現職於 E.A. Fischione Instruments。

Wei-Chih Li received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University. He currently works for E.A. Fischione Instruments.

楊哲人先生為英國劍橋大學材料科學博士，現為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所特聘教授。

Jer-Ren Yang received his Ph.D. in the Department of Materials Science & Metallurgy at University of Cambridge, UK. He is currently a Distinguished Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.