

# 應用田口式實驗設計法於 AA7005 鋁合金 PIII 表面改質技術最佳製程參數之研究

Applying Taguchi method to optimize the parameters of PIII technology used for surface treatment of AA7005 aluminum alloy

梁亦輝<sup>1</sup>

Y.H. Liang

吳翼貽<sup>1\*</sup>

Y.E. Wu

艾啓峰<sup>2</sup>

C.F. Ai

蔡文發<sup>2</sup>

W.F. Tsai

<sup>1</sup> 台灣科技大學機械工程學系

<sup>2</sup> 中科院核研所物理組

\* 聯絡作者 e-mail: albertwu@mail.ntust.edu.tw

## 摘要

本研究係應用田口式實驗設計法探討以電漿浸沒離子佈值(PIII, Plasma Immersion Ion Implantation)技術進行 AA7005 鋁合金表面改質之最佳製程參數組合，亦探討後續熱處理對試片表面性質之影響。所採用之品質特性指標為氮元素植入總含量，涉及之 PIII 製程控制因子為處理時間、脈衝電壓、電漿源能量、工作氣壓。

實驗結果顯示，氮元素擴散深度隨著植入的時間與脈衝電壓的增加而增加。脈衝電壓對植入氮元素總含量之影響最大。大脈衝電壓、飽和電漿源能量、和高工作氣壓為提升表層硬度值所必須遵循之原則。本研究所得之最佳製程參數組合為：處理時間 60min、脈衝電壓 30kV、電漿源能量 350W、工作氣壓 0.39Pa。以上述參數組合所進行之確認實驗，其實驗結果之量測值極近於預估值，代表各控制因子之效應是可疊加的，且可忽略控制因子間的交互作用。將試片以最佳參數組合之 PIII 處理後再予以 T6 熱處理，可有效提升表層硬度值。TEM 觀察結果顯示，表面改質層為連續結構，其厚度約為 100~125 nm。

關鍵字: PIII、氮化鋁、AA7005 鋁合金、田口式實驗設計法

## **Abstract**

In this study, Taguchi experimental method is applied to optimize the process parameters of PIII technology for surface treatment of AA7005 aluminum alloy. The effect of post heat treatment on the surface characteristics of PIII treated specimens is also studied. Total nitrogen implanted is used as quality index to conduct Taguchi analyses. PIII process controlling factors analyzed in this study are treating time, bias voltage, RF power and working pressure.

Experimental results show that total nitrogen implanted and surface hardness is strongly influence by bias voltage. The penetration depth of nitrogen ion is increased with increasing bias voltage and treating time. Analytical results indicate that a combination of large bias voltage, high working pressure and suitable RF power are essential for PIII process to produce nice modified surface layer. The optimized PIII process parameters obtained in this study are: 60 min. of treat time, 30kV of bias voltage, 350W of RF power,  $3 \times 10^{-3}$  torr of working pressure. Experiment results obtained from confirmation experiment are in good agreement with the expectation value. Experimental results also showed that post heat treatment can enhance the surface hardness of test specimens. TEM observation indicates that the modified surface layer is of continuous form with thickness of 100~125nm.

**Key words:** PIII, AlN, aluminum alloy, Taguchi's method

# 1. 前言

鋁合金擁有輕量化，比强度高、易回收等特性，對於注重環保的現代，已被大量的應用為交通工具之材料。AA7005 為析出硬化型中高強度的鋁合金，其強度與碳鋼相當；雖然強度可經由熱處理製程來予以強化，但其表面硬度及耐磨耗性質仍須依賴表面改質技術方可達之。材料表面改質技術包括電鍍、化學蒸鍍(CVD)、物理蒸鍍(PVD)...等。但電鍍會產生有毒廢棄液體，造成環保問題；物理蒸鍍所得的鍍膜與基材之間有明顯之介面，易於剝落；而化學蒸鍍法之處理溫度太高，可能造成工件軟化或不適用於低熔點金屬材料，此外也常伴隨著尺寸及形狀變化之問題。

電漿浸沒離子佈值(PIII, Plasma Immersion Ion Impantation) 技術已經被廣泛應用於改善材料之表面硬度、磨耗、疲勞及腐蝕等性質<sup>[1-10]</sup>。材料植入氮離子可使晶格扭曲達到強化的效果，並經由生成氮化物薄膜可顯著強化材料表層強度。由於PIII製程之工作參數控制對表面改質層生成有很大的影響<sup>[5]</sup>；隨著參數改變，表面改質層之厚度、表面特性也會有所不同<sup>[6]</sup>，因此實驗開始選擇之工作參數就顯得極為重要。PIII製程可借由脈衝電壓、頻率、脈衝電壓寬度、時間、壓力、電漿源能量以及工作氣體流入量等參數來進行調控。可提高脈衝電壓來增加氮離子總注入量，改變試片表面的特性<sup>[7-9]</sup>。

鋁合金表面之氮化鋁(AIN)層可以提高其零組件之機械性質，具有高的表面硬度及較高的熱傳導係數並能降低磨耗率<sup>[2]</sup>。為達成上述品質特性，須精確掌控 PIII 製程控制因子(Control Factor)之參數設定，如處理時間、脈衝電壓、電漿源能量、工作氣壓等，從而達到 PIII 製程產品之品質穩定度。

本研究之目的乃是利用田口品質工程技術<sup>[11,12]</sup>進行 AA7005 鋁合金表面改質 PIII 製程參數設計之最佳化研究。所採用之品質特性指標(Quality Index)為氮元素植入總含量，涉及的製程參數有處理時間、脈衝電壓、電漿源能量以及工作氣壓等四項，每項製程參數有三種變化值。配合所選擇之控制因子及水準(Level)之組合，探討各水準在不同之控制因子下，PIII 製程對於 AA7005 鋁合金表面改質層之影響，並找出最佳製程條件。

本研究內應用奈米壓痕試驗機(nano-indentor)與輝光放電光譜分析儀(GDOS, Glow Discharge Optical Spectrometry)來得到試片之硬度縱深曲線圖及其氮元素(N<sub>2</sub>)縱深分佈曲線圖，利用信號雜訊比(SN, Signal-to Noise Ratio)，計算出氮元素植入總含量對表面硬度值與均勻性的影響；再以變異數分析(ANOVA, Analysis Of Variance)算出各控制因子之改變及造成誤差之貢獻度，選出最佳製程參數。並進行 TEM 微觀組織觀察，探討後續 T6 熱處理製程對表面改質層之影響。

## 2. 實驗方法與步驟

### 2.1 試片製作

本實驗所使用材料為 4.5mm×100mm×100mm 之 AA7005 鋁合金正方形中空擠製管，由中山科學研究院第二研究所提供，經定量分析後，其合金成分如第 1 表所示。

Table 1 Chemical composition of AA7005 Al alloy

Composition	Zn	Mg	Mn	Zr	Fe	Cr	Si	Ti	Cu	Al
Specification	4.0	1.0	0.2	0.08	0.4	0.06	0.35	0.01	0.1	Bal.
	-5.0	-1.8	-0.7	-0.2	Max	-0.2	Max	-0.06	Max	
measured (wt.%)	4.58	1.43	0.38	0.19	0.14	0.13	0.06	0.03	0.01	93.05

實驗材料先進行 470°C/40min 之固溶處理，再製作成 20 mm x 20 mm x 3 mm 的試片。進行實驗前必須把所有試片以砂紙研磨製 2000 號並拋光。之後，將試片經酒精、丙酮進行震洗以及氮氣吹乾，使拋光面上殘留之碳化鋁、氧化鋁顆粒去除，避免在 PIII 處理時污染腔體與試片。

### 2.2 PIII 製程

本研究係在行政院原子能委員會核能研究所物理組進行實驗與量測工作。PIII 的基本設備，如第 1 圖所示，是將離子植入的源頭設計在一個大型腔體中<sup>[13]</sup>。PIII 處理過程中，先將腔體抽真空至

$6.6 \times 10^{-4} \text{Pa}$  以下後，通入氬氣(Ar)並開啟射頻(RF, Radio Frequency)

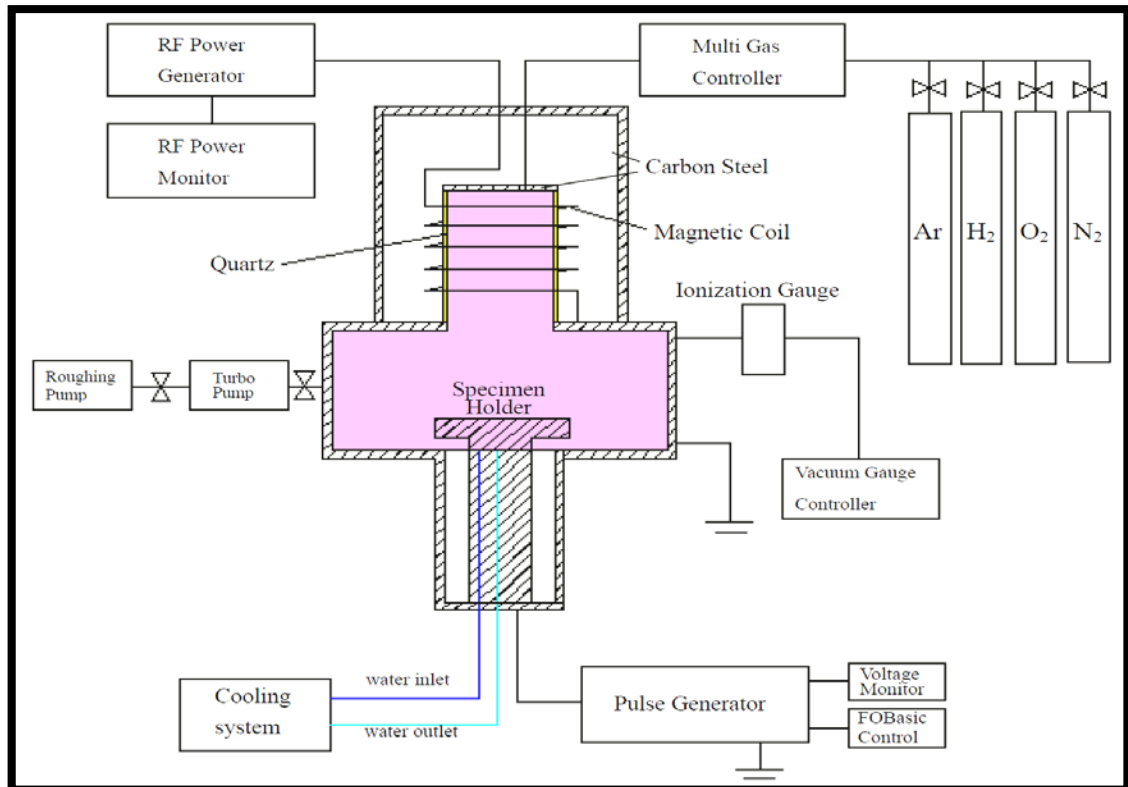


Fig. 1 Schematic illustration of PIII process

電漿源，產生氬離子電漿進行試片前處理，其參數設定如第 2 表所示；目的在於清除試片表面氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )層與殘餘污染物。關閉 RF 電漿源，利用真空幫浦系統將腔體內的氣體抽除到實驗要求後，接著將氮氣通入腔體中，調整氮氣的流入量到所需的工作壓力值；再利用 RF 的方式產生電漿，並於試片載台端施與一個負電壓，使電漿中的氮離子加速植入到試片表面，進行鋁合金表面的 PIII 改質處理。

Table 2 Process parameters for argon plasma pre-treatment

RF power	Gas flow rate	working pressure	Bias voltage	Pulse frequency	Pulse width	Working time
300W	100% Ar/ 50 sccm	0.26 Pa	5kV	200Hz	20 $\mu$ s	5 min

### 2.3 田口式實驗設計

田口方法是以實驗的手段來決定設計參數，尋求產品或製程之穩健性，亦即受干擾的影響減至最低<sup>[12]</sup>。第 3 表所示為本實驗選定的四項控制因子及三個水準值。為了減少實驗次數，假設四個因子間無交互作用，且因子效應可疊加，因此選用  $L_9(3^4)$  直交表為實驗之直交表，如第 4 表所示。

Table 3 Control factors and selected levels for Taguchi techniques

Control factor		Level		
		1	2	3
A	Treating time (min)	30	60	120
B	Bias voltage (kV)	10	20	30
C	RF power (W)	250	350	450
D	Working pressure (Pa)	0.13	0.26	0.39



Table 4 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal array

Trial No.	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

試片依照田口實驗設計之實驗參數進行 PIII 處理後，以輝光放電分光儀(GDOS)所得之氮元素植入總含量為品質指標(quality index)，信號雜音比(SN Ratio)以望大特性公式加以計算，經變異數分析(ANOVA)後，選擇其最佳水準組合執行確認實驗，最後比較確認實驗之品質特性值是否位於信賴區間內。

#### 2.4 輝光放電分析(GDOS)

輝光放電分析(GDOS) 為使用電漿對試片表面進行轟擊，將表面元素原子激發活化後，利用分光儀分析受激發之原子回到低能階時產生之特徵光譜，可得相對原子百分比(at %)對深度之變化值，求得試片表面層的縱深成分分佈分析。本實驗所使用的機台為 GDS-850A；

具 120-800nm 分光範圍，共有 58 條分光頻道及 750mm 寬分光室，其濃度解析度可達百萬分之一(ppm)，深度解析度可達 2nm，最大深度為 600nm。可分析 43 個元素，包括碳、氫、氧、氮、氟、鋰、鈉……等元素；需注意的是 N 有 5%之誤差。

## 2.5 奈米壓痕量測

試片經 PIII 處理後，使用 MTS-XP 系統的奈米硬度試驗機 (nano-indentor) 量測表面之微硬度變化。實驗過程中選定解析度較為精密的動態接觸量測模組配合連續剛性量測方法(Continuous Stiffness Measurement, 簡稱 CSM)和 Berkovich 三面錐鑽石探針量測改質層之微硬度值；最大測試深度為 200  $\mu\text{m}$ ，深度解析度可達 0.01nm，最大施加荷重可達 500mN，荷重解析度可達 50mN，每次量測係以隨機 (random)方式進行 16 次試驗 (trial)。應用奈米硬度試驗機(nano-indentor)量測試片之硬度時，須注意基材效應之影響。當改質層與基材硬度不同，且改質層厚度極薄，在量取硬度值時，就容易受到基材效應影響。當改質層的硬度比基材硬度還要高時，改質層受力後，外加能量不易由改質層變形吸收，故塑性變形區域易擴散至基材。本研究之奈米壓痕量測主要目的係取得 AlN 層之機械性質，根據 Sonnleitner 等人的實驗結果<sup>[9]</sup>，改質層厚度範圍約為 50~200nm。由於 AlN 之厚度極薄，以奈米硬度試驗機(nano-indentor)在量取硬度值

時，因 AlN 層之硬度大於基材，極易受到基材效應影響。根據 Sara 等人之研究<sup>[14]</sup>，取硬度值於改質層厚度之 1/10 處，可有效避免量測改質層之硬度值受基材效應的影響。

## 2.6 T6 熱處理製程

本研究所使用之 T6 熱處理製程係將試片進行 470°C/40min. 的固溶處理→淬火(水+5%NaCl) →及 80°C/72hr. 人工時效→120°C/70hr. 的人工時效。

固溶處理所使用固溶用鹽為中國熱處理公司所生產之 CH330，成分為亞硝酸鈉 (NaNO<sub>2</sub>) 20%及硝酸鉀 (KNO<sub>3</sub>) 80%，適合鋁合金固溶處理的中溫熱處理用鹽。時效部分均置於油浴爐，所使用的油為 S-1080H 淬火油。熱處理製程之固溶處理均於鹽浴爐中進行，溫度控管範圍為實驗設定值±2°C；人工時效處理則在油浴爐中執行，工作溫度控制於實驗設定值±1°C。淬火處理係採用水冷方式，其淬火液係採用室溫下之 5%鹽水。

## 2.7 穿透式電子顯微鏡(TEM)

將經田口式實驗設計方法之最佳水準組合之試片進行 T6 時效熱處理，並使用穿透式電子顯微鏡(TEM) 進行微觀結構分析，探討後熱處理對表面硬度值的影響。本研究係用型號為 Philips Tecnai G2-F20S 的場發射穿透式電子顯微鏡(FEI-TEM) 進行 TEM 觀察。

為能清楚的觀察表面改質層的微觀結構，避免具有較大應力試片之改質層崩裂問題，故應用廠牌型號為FEI Quanta 3D FEG的場發射雙束型聚焦離子束（DB-FIB）來製備TEM試片。FIB具有高解析度電子束(E-beam)及兩束具強大蝕刻能力之平行離子束(I-beam)，使這項儀器兼具檢測及TEM試片製備之技術。如第2圖所示，一方面增加試片粗切時之厚度，另一方面利用平行切割的方式，如此就能克服表面改質層崩裂問題，而提供具適當厚度之TEM試片以供分析<sup>[15]</sup>。在完成切割程序後，必須先將SPM探針固定於FIB 試片座，利用機台所配置之金屬(Pt)鍍膜與奈米操控器加上I-beam 的切割，便可將SPM 針尖取下，輕輕地把此針尖放置於銅網上，便能做進一步TEM分析。

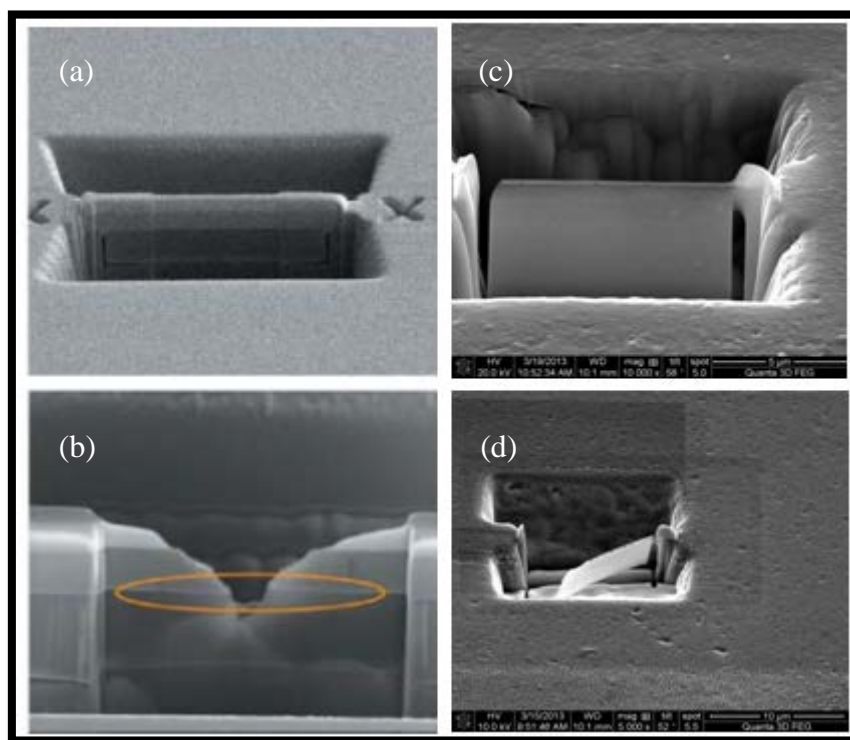


Fig.2 Illustration of FIB process to prepare TEM specimen; process sequence: (a)→(c)→(d); (b) is part of the side view of (a)

### 3. 結果與討論

#### 3.1 田口式實驗分析

以輝光放電分析儀(GDS) 量測所有經 PIII 處理試片的氮元素縱深分佈曲線圖，概如第 3 圖所示，約 100 nm 後氮元素含量趨於定值。計算每個試片的氮元素縱深分佈曲線下至氮元素擴散深度之面積總合，得該試片的氮元素植入總含量，作為該試片之品質特性。

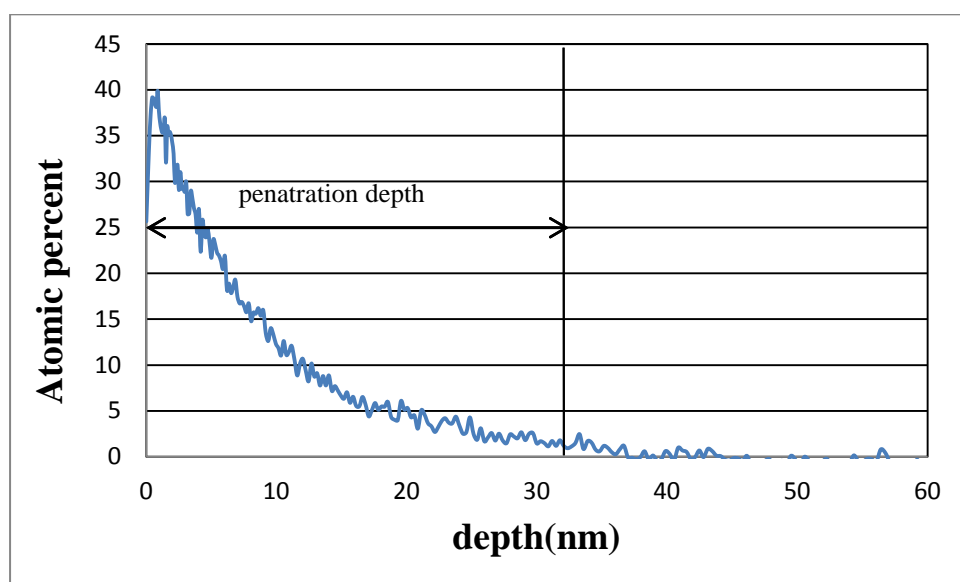


Fig.3 Typical nitrogen depth profile of PIII treated specimen

依據第 3 表之控制因子及其水準配置以及第 4 表之  $L_9(3^4)$  直交表配置進行 PIII 實驗結果，輝光放電分析實驗之量測數據代入下列之望大特性公式，求出其 SN 比值，結果列示於第 5 表。

$$SN = -10 \cdot \log_{10}(MSD) = -10 \cdot \log_{10}\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right)$$

$y_i$  為品質量測值， $n$  為量測總數。

Table 5 Total nitrogen implanted and calculated SN value for each trial

Exp.	y <sub>1</sub> (at%)	y <sub>2</sub> (at%)	y <sub>3</sub> (at%)	$\bar{y}$ (at%)	S/N 比(dB)
1	3588	4139.85	3560.33	3762.73	71.45
2	5165.46	5040.05	5639.79	5281.77	74.26
3	7477.59	7276.12	7330.42	7361.38	77.34
4	4936.35	4697.78	4926.73	4853.62	73.71
5	4955.94	5071.76	5501.33	5176.34	74.25
6	6749.67	7303.66	7591.86	7215.06	77.13
7	3078.26	3637	3332.45	3349.24	70.44
8	5434.89	5485.03	5386.71	5435.54	74.7
9	8216.44	7900.63	8247.09	8121.39	78.19
AVG				5617.45	74.61

各因子之品質特性反應圖和反應表及 SN 比值之反應圖和反應表

可依下述步驟求得<sup>[12]</sup>：

以下列公式求出某一控制因子，F，各水準之平均回應值  $\bar{F}_i$ ，

$$\bar{F}_i = \frac{\sum_{j=1}^m y_j}{m}$$

式中，i 表示 F 控制因子之水準，m 表示 F 控制因子行中水準為 i 之個數，y<sub>j</sub> 表示 F 行中 i 水準列所產生之品質特性或 SN 計算值；

自  $\bar{F}_i$  所形成集合中，依下式求出 F 因素之效應值(effect, Δ)

$$\Delta F = \max \{ \bar{F}_1, \bar{F}_2, \dots, \bar{F}_n \} - \min \{ \bar{F}_1, \bar{F}_2, \dots, \bar{F}_n \}$$

式中 n 代表 F 因素之水準別。

將計算出各因素之水準平均回應質及效應值等數據彙整成表，即所謂之回應表。自即有的回應表中取各因素水準平均回應值為縱軸，

取各因素之水準為橫軸，即可建構出回應圖。第 6 表及第 4 圖所示即為田口式 SN 比值的回應表及回應圖。SN 比值反應表及反應圖顯示，

Table 6 Response table of SN ratio

level	Control factor			
	A Treating time	B Bias voltage	C RF power	D Working pressure
Level 1	74.35	71.87	74.43	74.63
Level 2	75.03	74.40	75.39	73.94
Level 3	74.44	77.55	74.01	75.25
Effect	0.68	5.69	1.38	1.31
Rank	4	1	2	3

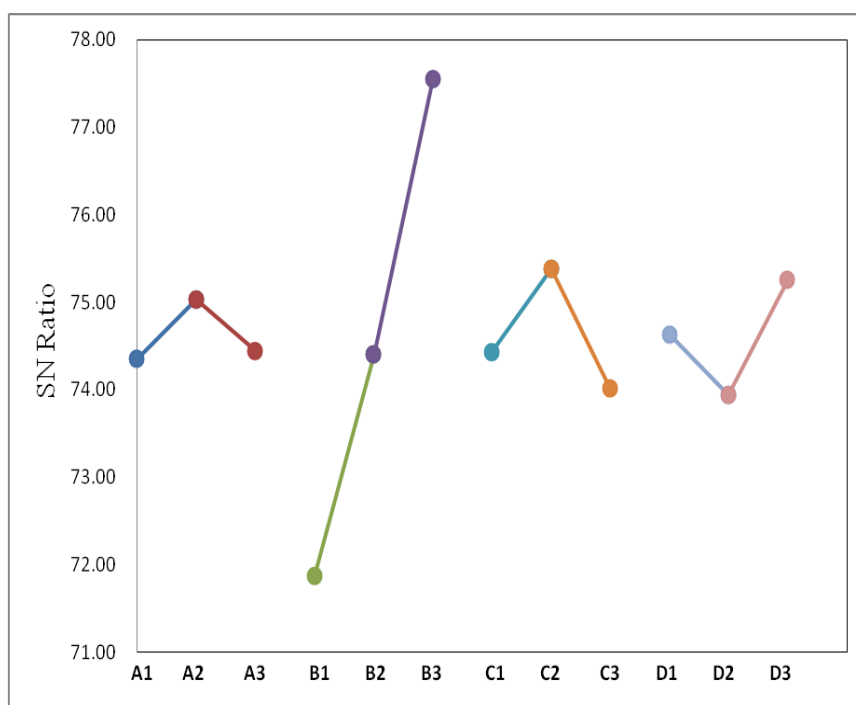


Fig. 4 Response graph of SN ratio

氮元素的總含量，隨著脈衝電壓增加而增加，脈衝電壓 30kV 及電漿源能量在 350W 時，氮植入量為最高；而工作氣壓影響到腔體內的氮

離子密度，以 0.39 Pa 為最佳。因此 PIII 製程之最佳製程參數組合為 A2B3C2D3；亦即最佳製程參數為：處理時間 60min、脈衝電壓 30kV、電漿源能量 350W、及工作氣壓 0.39 Pa。

### 3.2 ANOVA 變異數分析

ANOVA 分析與田口式 SN 比值分析法有差異，其分別在於 ANOVA 的主要目的為應用統計檢定的方法來辨別各控制因子的影響效果，且應用貢獻度比來彌補田口式方法無法研判各實驗對整體製程影響能力及誤差程度等方面的不足。謹將 ANOVA 分析表內顯示的各函數符號分別作一說明如下<sup>[11]</sup>：

- (1) 總變異數(T, Sum of all observation)
- (2) 誤差(e, error)
- (3) 總平方和(TSS, Total Sum of Squares):

$$TSS = \sum_{j=1}^N y_j^2 - CF$$

其中校正數(CF, Correction Factor)為

$$CF = \left( \sum_{j=1}^N y_j \right)^2 / N$$

N 為所有觀測值之數目。

- (4) 效果平方和(SS, Sum of Squares):

$$SS_A = \frac{\sum_{i=1}^P \left( \sum_{j=1}^m y_{ij} \right)^2}{m} - CF$$



於控制因子 A 具有 P 水準，且每一水準具 m 個觀測值。

- (5) 誤差平方和( $SS_{error}$ , Error Sum of Squares):

$$SS_{error} = TTS - \sum SS_A$$

- (6) 自由度(df, degrees of freedom):

df=控制因子之水準數-1；T 的自由度為全部結果值個數減一；e

的自由度為 T 減去各控制因子自由度之總合。

- (7) 均方(MS, Mean Squares):

$$MS_A = SS_A / df$$

- (8) F 比值(F ratio):用以測試對應之變異來源是否顯著。

$$F = MS_A / MS_{error}$$

- (9) 主效果淨平方和( $SS'_A$ , Pure Sum of Squares):

$$SS'_A = SS_A - (df \times MS_{error})$$

- (10) 貢獻度百分比(P, percent of contribution, %):

$$P = \frac{SS'_A}{TSS} \times 100\%$$

利用上述的各項公式的計算結果得到初期變異數分析表。根據此初期

變異數分析表，對於氮元素植入總含量貢獻最大的為脈衝電壓(A)，

達 81.46%。由於 A、C、D 因子在此實驗中之貢獻度太低，均小於 10%，

認為是無影響力之因子，亦即 A、C、D 因子所引起之變異可能為實

驗誤差所造成之偶發現象，所以這些變異在此 ANOVA 分析中被視為

誤差，歸併為合併的誤差(pooled error)，整合後得到有效的變異

數分析表，如第 7 表所示。

Table 7 Summary table with pooling error of ANOVA analysis

Source	df	SS	MS	F	SS'	P (%)
A*	2	356435.59				
B	2	58969185.21	29484592.61	110.83	58437092.67	81.46%
C*	2	3097124.82				
D*	2	1693021.81				
e*	18	1238528.30				
Pooled e	24	6385110.52	266046.27		11173943.40	15.58%
T	26	71739406.24				

\*represent insignificant contribution

### 3.3 確認實驗

決定最佳製程條件後，須在最佳條件之參數設定下進行確認實驗，將量測到之品質特性值與所預測之值進行比較。為了有效估計預測值，必須計算下列兩種型態之信賴區間(CI, Confidence Interval)<sup>[12]</sup>:

- (1) 最佳條件下之預測平均值  $CI_1$
- (2) 確認實驗之期望平均值  $CI_2$

計算公式如下所示

$$CI_1 = \sqrt{F_{\alpha;1,v_2} \times V_e \times \left( \frac{1}{n_{eff}} \right)} \quad (2.13)$$

$$CI_2 = \sqrt{F_{\alpha;1,v_2} \times V_e \times \left[ \frac{1}{n_{eff}} + \frac{1}{r} \right]} \quad (2.14)$$

$F_{\alpha;1,v_2}$  = 具顯著效果之水準  $\alpha$  的 F 值

$\alpha$  = 顯著水準，信賴水準  $1 - \alpha$

$v_2$  = 合併誤差變異數之自由度

$V_e$  = 合併誤差變異數(pooled error variance)

$n_{eff}$  = 有效觀測數

$n_{eff}$  = 總實驗次數 /  $1 +$  [用以估計平均值之因子自由度總和]

$r$  = 確認實驗之樣本數

如果確認實驗的品質特性平均值落在兩種型態所計算之信賴區間範圍內(所選取之信賴區間為 95% 信賴區間)，則表示加法模式成立；反之則代表其加法模式不成立(實驗失敗)，可能所選之控制因子或水準有問題。

### 3.2 資料分析

確認實驗結果及預測值列示在第 8 表。根據確認實驗結果，三種不同品質特性指標所得之確認實驗結果均在信賴區間內，且實驗值與預測值足夠接近，代表各控制因子間之效應是可疊加且因子間的交互作用是可忽略的，表示因子間之加法模式成立。

Table 3.5 確認實驗之實驗值與預測值之比較

確認實驗	實際值	預測值	CI <sub>1</sub>	CI <sub>2</sub>
氮元素植入總含量(at %)	8877.27	8431.03	8431.03 ± 1546.24	8431.03 ± 3092.49

經 PIII 最佳製程參數組合處理所得試片之硬度縱深分佈示於第 5 圖。處理過後之表層硬度分佈為 10Gpa 至 13Gpa，峰值位於距表面~10 nm 處；因硬度縱深分佈圖太多，無法全列示於圖上，僅選具最高、最低、及中等硬度峰值的縱深分佈圖示於第 5 圖上。由此硬度分佈範圍可推斷所形成之 AlN 層為連續結構，雖其硬度低於單一 AlN 相之硬度值(14Gpa)<sup>[2]</sup>，推估其原因為表層硬度量測值受基材效應之影響，致使其量測硬度值低於單一 AlN 相的硬度值。

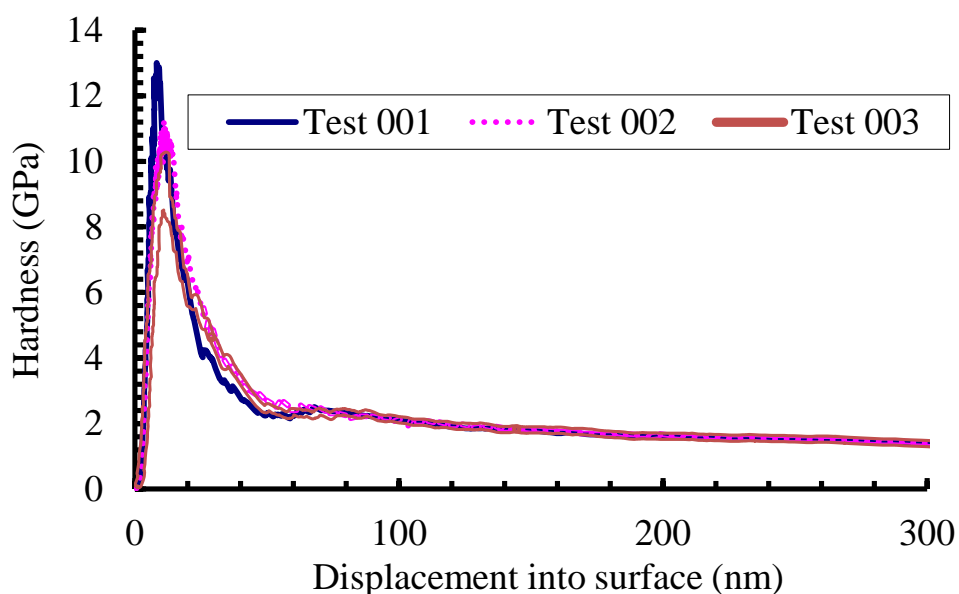


Fig. 5 Hardness depth profiles of specimen after optimized PIII treatment

### 3.4 後續 T6 熱處理影響

第 6 圖及第 7 圖所示為試片經 PIII 最佳製程處理後，後續 T6 熱處理製程對氮元素植入量及硬度縱深分佈的影響。由第 6 圖所表達

的資訊可得知，經 T6 熱處理後，其氮元素原子百分比最高峰值由原本位於距表面~7.5nm 處向表層移動至~4.5nm，但最高值並無明顯差異，皆為~45%，而氮元素擴散深度也從~141.5nm 縮短至~102nm，從氮元素縱深分佈曲線下面積可得知，總氮含量有明顯降低之趨勢。此實驗結果顯示在 PIII 處理時，氮離子經由脈衝電壓強行植入試片內部致使試片外部經離子轟擊後，結構比內部鬆散；經 T6 熱處理後，結構較完整之內部易阻礙氮元素向內擴散，反而容易使氮元素向外擴散，故總氮元素含量明顯降低。

第 7 圖顯示 T6 處理可明顯增加試片表層硬度，從 11.24Gpa(平均值)提升至 13.52Gpa(平均值)，惟其最高峰值位置並無明顯差異。其可能之原因為，經 T6 熱處理製程後，於基材晶界與基地內析出緻密且尺寸較小之整合型 G.P. zones 及半整合的  $\eta'$  相<sup>[16]</sup>，產生析出硬化，增加基材之硬度，致使表層硬度之量測值增加<sup>[14]</sup>。

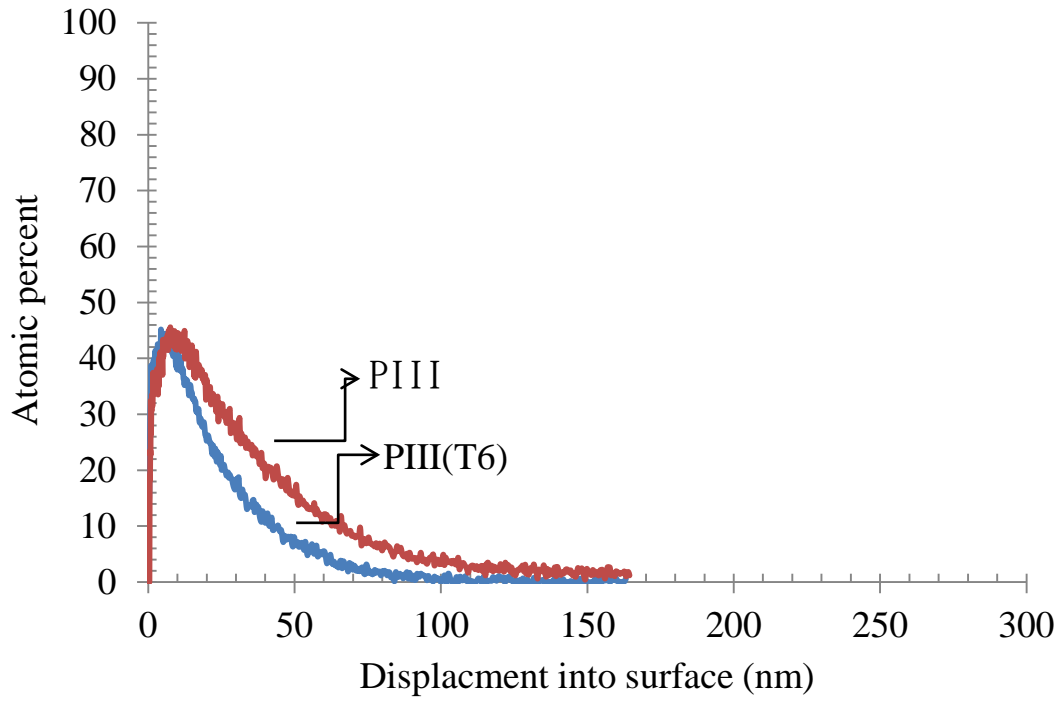


Fig. 6 Effect of T6 treatment on the nitrogen depth profile

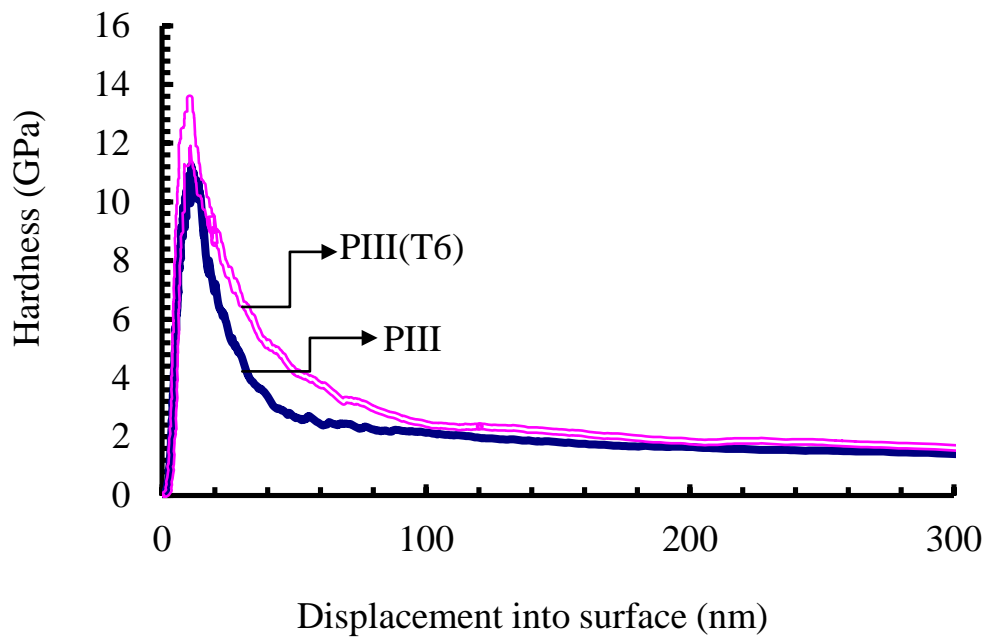


Fig.7 Effect of T6 treatment on the hardness depth profile

### 3.5 穿透式電子顯微鏡觀察

前述章節研究結果推斷經由最佳製程參數處理之試片的 AlN 層組織為連續結構。為確認此推論，將經 PIII 最佳製程參數處理再後續 T6 熱處理之試片應用 FIB 切割後，利用穿透式電子顯微鏡(TEM)進行微觀組織觀察，並估算 AlN 層之厚度

第 8 圖所示為試片經 PIII 最佳製程處理及 T6 熱處理後之 TEM 明視野影像。此影像中所示之白層為由  $\epsilon$ -nitrate 和  $\gamma'$ -nitrate 組成之混合生成物<sup>[17]</sup>，其厚度約為 100nm 至 125nm，為連續結構。

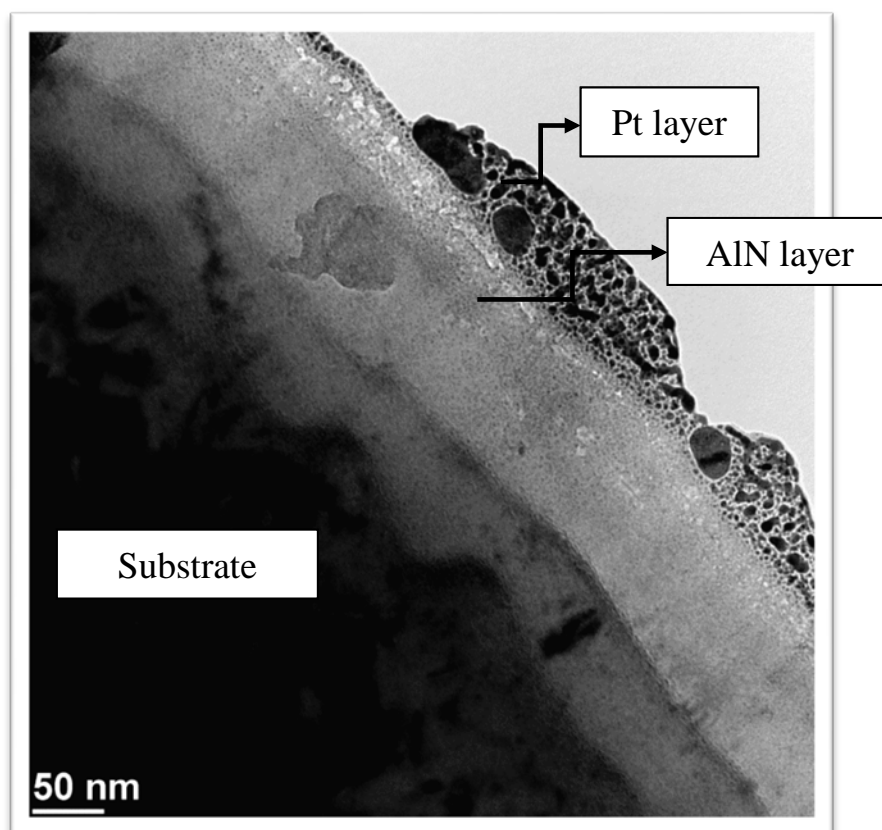


Fig.8 TEM image of surface microstructure obtained from specimen after PIII+T6

## 4. 結論

本研究係應用田口實驗分析方法採用氮元素總含量為品質指標，探討應用 PIII 製程進行 AA7005 鋁合金表面改質之最佳製程參數組合。研究結果歸納如下：

1. 實驗結果顯示，最佳製程參數組合為：處理時間 60min、脈衝電壓 30kV、電漿源能量 350W、工作氣壓 0.39Pa。確認實驗結果之量測值與預測值很接近，代表各控制因子間之效應是可疊加，且可忽略控制因子間的交互作用。
2. 氮元素的總含量，隨著脈衝電壓增加而增加。電漿源能量在 350W 及脈衝電壓 30kV 時，氮元素植入量為最高，而工作氣壓影響到腔體內的氮離子密度，以  $3 \times 10^{-3}$  torr 最優。
3. 試片經 T6 熱處理製程後，總氮元素含量降低，表層硬度值明顯增加，由 11.24Gpa 提升至 13.52Gpa。
4. TEM 影像顯示表面改質層為連續結構，厚度為 100nm 至 125nm。



## 參考文獻

- [1] H. Liu , B. Tang, L. Wang, X. Wang, and B. Jiang, “Fatigue life and mechanical behaviors of bearing steel by nitrogen plasma immersion ion implantation”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2007, pp.5273–5277.
- [2] P. Vissutipitukul, and T. Aizawa, “Wear of plasma-nitrided aluminum alloys”, *Wear*, 259, 2005, pp.482–489.
- [3] K.C. Walter, R.A. Dodd, and J.R. Conrad, “Corrosion behavior of nitrogen implanted aluminum”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 106, 1995, pp.522-526.
- [4] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzla, and N. C. Tran, “Plasma Source Ion Implantation Technique for Surface Modification of Materials”, *Journal of Applied Physics*, 62, 1987, pp.4591-4596.
- [5] T. Yamanishi, Y. Hara, R. Morita, K. Azuma, E. Fujiwara, and M. Yatsuzuka, “Profile of implanted nitrogen ions in Al alloy for mold materials”, *Surface and Coatings Technology*, 136, 2001, pp. 223-225.
- [6] Y. Hara, T. Yamanishi, K. Azuma, H. Uchida, and M. Yatsuzuka, “Microstructure of Al-alloy surface implanted with high-dose nitrogen”, *Surface and Coatings Technology*, 156, 2002, pp. 166–169.
- [7] L. Guzman, G. Bonini, M. Adami, P.M. Ossi, A. Miotello, M. Vittori-Antisari, A.M. Serventi, and E. Voltolini, “Mechanical behavior of nitrogen-implanted aluminum alloys”, *Surface Coating Technology*, 83, 1996, pp. 284-289.
- [8] H.R Stock, C. Jarms, F. Seidel, and J.E. Doring, “Fundamental and applied aspects of the plasma-assisted nitriding process for aluminum and its alloys”, *Surface and Technology*, 94-95, 1997, pp.247-254.
- [9] R. Sonnleitner, K. Spiradek-Hahn, and F. Rossi, “Microstructure of plasma nitrided layers on aluminium”, *Surface and Coatings Technology*, 156, 2002, pp. 149–154.
- [10] 王超賢, 電漿浸沒式離子佈植技術於氮化表面改質 304 不鏽鋼之應用研究, 國立清華大學工程與系統科學系電漿組碩士論文, 民國九十四年。

- [11] 李輝煌，田口方法-品質設計的原理與實務，高立圖書有限公司，民國九十二年。
- [12] P. J. Ross,, Taguchi Techniques for Quality Engineering, McGraw Hill Book Company, 1996.
- [13] 蔡文發, “電漿浸沒離子佈值技術”, 核研所 PIII 技術介紹。
- [14] R. Saha and W. D. Nix, “Effect of substrate on the determination of thin film mechanical properties by nano- indentation”, Acta Materials 50, 2002, pp.23-38.
- [15] 林明為、羅聖全、朱仁佑、蔡枝松、林麗娟、葉吉田，雙粒子束聚焦式離子束(DB-FIB)技術在材料檢測分析上之應用與發展，工研院材化所(MCL/ITRI)材料檢測分析技術專題，民國 96 年。
- [16] D. R. Askeland and P. P. Phule, The Science and Engineering of Materials, 4<sup>th</sup> Edition, Thomson Learning, 2003.
- [17] M. Ueda, I. Oney, M.Yildiz, Y. Akalin, A.H. Ucisik, Vacuum, Vol.73, 2004 , pp.505-510.